

# LE VERRE

## SCIENCE ET TECHNOLOGIE

James Barton et  
Claude Guillemet



chimie | matériaux

# *LE VERRE*

## *Science et technologie*

James Barton et Claude Guillemet



17 avenue du Hoggar  
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A, France

Collection dirigée par Jean Philibert.

ISBN : 2-86883-789-1

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© 2005, EDP Sciences

*« [...] Il se tourna vers la lumière et resta étendu, les yeux fixés sur le presse-papier de verre. Il y avait en cet objet une telle profondeur ! Il était pourtant presque aussi transparent que l'air. C'était comme si la surface du verre était une arche du ciel enfermant un monde minuscule avec son atmosphère complète. Il avait l'impression de pouvoir y pénétrer. Il s'imaginait, il ressentait que, pour de bon, il était à l'intérieur du verre. »*

Extrait de 1984 de George Orwell



# Table des matières

<b>Préface</b> .....	XI
<b>Remerciements</b> .....	XIII
<b>Avant-Propos - Avertissement</b> .....	XV
<b>Introduction</b> .....	XV

## Chapitre 1 : L'état vitreux

<b>1. Qu'est-ce que le verre ?</b> .....	1
<b>2. Genèse de l'état vitreux</b> .....	3
2.1. <i>La dévitrification</i> .....	4
2.2. <i>La transition vitreuse</i> .....	6
<b>3. Les systèmes vitrifiables</b> .....	9
3.1. <i>Coordinence et topologie</i> .....	11
3.2. <i>Oxydes modificateurs</i> .....	12
3.3. <i>Oxydes intermédiaires</i> .....	18
3.4. <i>Le rôle particulier de <math>B_2O_3</math></i> .....	21
3.5. <i>Les verres naturels</i> .....	23
<b>4. Approches expérimentales de la structure des verres</b> .....	23
4.1. <i>Diffusion des rayons X et des neutrons</i> .....	25
4.2. <i>Les méthodes spectroscopiques</i> .....	29
4.2.1. <i>Les études dans l'infrarouge</i> .....	29
4.2.2. <i>Absorption des rayons X</i> .....	30
4.2.3. <i>Résonance magnétique nucléaire</i> .....	30
4.2.4. <i>Spectroscopie de photoélectrons</i> .....	32

<b>5. Les caractéristiques de l'état vitreux en tant que matériau..</b>	34
5.1. <i>Propriétés le plus exploitées</i> .....	36
5.2. <i>Autres caractéristiques utiles</i> .....	37
5.3. <i>Les caractéristiques qui posent problème</i> .....	38

---

## Chapitre 2 : Propriétés mécaniques

<b>1. Masse volumique et dilatabilité</b> .....	39
<b>2. Élasticité</b> .....	44
<b>3. Comportements inélastiques</b> .....	47
3.1. <i>Frottement interne</i> .....	48
3.2. <i>Densification</i> .....	52
3.3. <i>Indentation</i> .....	54
3.4. <i>Viscoélasticité</i> .....	60
<b>4. Viscosité du liquide précurseur</b> .....	62
<b>5. Résistance mécanique des objets en verre</b> .....	69
5.1. <i>Probabilité de rupture et défauts superficiels</i> .....	74
5.2. <i>Les fibres de verre de renforcement</i> .....	77
5.3. <i>Fatigue statique</i> .....	77
5.4. <i>Les remèdes à la fragilité du verre</i> .....	79
5.4.1. <i>Protection</i> .....	81
5.4.2. <i>Régénération de la surface</i> .....	82
5.4.3. <i>Renforcement</i> .....	83
5.5. <i>Fractographie</i> .....	89
<b>6. Tension superficielle et énergie de surface</b> .....	91
6.1. <i>Méthodes de mesure</i> .....	92
6.2. <i>Influence de la composition et de l'atmosphère</i> .....	93
6.3. <i>Energie de surface du verre</i> .....	95

---

## Chapitre 3 : Propriétés optiques

<b>1. Les frontières de la fenêtre de transparence</b> .....	98
1.1. <i>Les transitions électroniques</i> .....	98
1.2. <i>Les vibrations moléculaires</i> .....	99
<b>2. Transmission de la lumière visible. Les verres de couleur</b> ...	100
2.1. <i>Les colorants ioniques</i> .....	102
2.1.1. <i>Les colorants ioniques à valence invariable</i> .....	102
2.1.2. <i>Les colorants ioniques à valence variable</i> .....	103

2.1.3. <i>La coloration par des complexes ioniques</i> .....	105
2.1.4. <i>Associations de cations</i> .....	106
2.2. <i>Coloration par les solutions moléculaires</i> .....	106
2.3. <i>Les solutions colloïdales</i> .....	106
2.3.1. <i>Le rubis à l'or</i> .....	106
2.3.2. <i>Le rubis au cuivre</i> .....	106
2.3.3. <i>Les solutions colloïdales de semi-conducteurs</i> .....	107
2.3.4. <i>Les verres photochromiques</i> .....	108
2.4. <i>Opalescence</i> .....	108
2.5. <i>Les verres filtrants</i> .....	109
2.6. <i>Les teintes industrielles</i> .....	109
<b>3. Réfraction et réflexion</b> .....	110
3.1. <i>Effets de la composition des verres</i> .....	112
3.2. <i>Verres et systèmes optiques</i> .....	113
<b>4. Optique non linéaire</b> .....	116
<b>5. Effet photoélastique</b> .....	118

## Chapitre 4 : Propriétés de transport

<b>1. Propriétés thermiques</b> .....	121
1.1. <i>Chaleur massique</i> .....	121
1.2. <i>Conductibilité thermique</i> .....	123
<b>2. Migrations dans les verres</b> .....	129
2.1. <i>Rappel des lois de la diffusion</i> .....	129
2.2. <i>Diffusion ionique</i> .....	134
2.3. <i>Interdiffusion</i> .....	139
2.4. <i>Conductivité</i> .....	141
2.5. <i>Caractéristiques diélectriques</i> .....	146
2.5.1. <i>Généralités</i> .....	146
2.5.2. <i>Polarisation du verre</i> .....	149
2.5.2.1. <i>Résonances</i> .....	149
2.5.2.2. <i>Relaxations</i> .....	150
2.5.3. <i>Relation entre conductivité et relaxation</i> <i>diélectrique</i> .....	153
2.6. <i>Perméabilité aux gaz</i> .....	155
<b>3. Durabilité chimique du verre</b> .....	161
3.1. <i>Durabilité du verre de silice</i> .....	161
3.2. <i>Durabilité des autres verres</i> .....	162
3.3. <i>Cas particulier des verres de borosilicates</i> .....	170

## Chapitre 5 : Les compositions chimiques des verres

<b>1. Les verres sodocalciques</b> .....	174
<b>2. Les verres au plomb</b> .....	178
<b>3. Les verres de borosilicates</b> .....	178
<b>4. Les verres d'alumino-silicates</b> .....	180
<b>5. Les verres à base de zircon</b> .....	181
<b>6. Les verres de phosphates</b> .....	181
<b>7. La silice</b> .....	181
<b>8. Les vitrocéramiques</b> .....	182
<b>9. Les verres fluorés</b> .....	184
<b>10. Les verres de chalcogénures</b> .....	185
<b>11. Les verres bioactifs</b> .....	186
11.1. <i>Influence de la composition du verre sur la bioactivité</i> .....	187
11.2. <i>Applications cliniques</i> .....	188
<b>12. Les verres métalliques</b> .....	188

## Chapitre 6 : Élaboration du verre

<b>1. Matières premières</b> .....	191
1.1. <i>Les porteurs de soude</i> .....	192
1.2. <i>Le calcin</i> .....	193
<b>2. Les étapes de l'élaboration du verre</b> .....	194
2.1. <i>La fusion</i> .....	195
2.2. <i>L'affinage et l'homogénéisation</i> .....	195
2.3. <i>Conditionnement thermique</i> .....	196
<b>3. Les fours</b> .....	197
3.1. <i>Le four à pot</i> .....	197
3.2. <i>Le four Siemens</i> .....	199
3.3. <i>Les fours à brûleurs transversaux</i> .....	200
3.4. <i>Les fours à boucle</i> .....	204
3.5. <i>Les fours à récupération</i> .....	204
3.6. <i>Les fours à bassin journalier</i> .....	208
3.7. <i>Les fours à oxygène</i> .....	208
3.8. <i>Les fours électriques</i> .....	209
<b>4. Les réfractaires des fours de verrerie</b> .....	210

<b>5. Les émissions polluantes des fours de verrerie</b> .....	215
<b>6. Les mesures de réduction des polluants</b> .....	217

## Chapitre 7 : La mise en forme du verre

<b>1. Les procédés manuels</b> .....	219
<b>2. Le formage industriel du verre creux</b> .....	228
2.1. <i>Les principales étapes de la mécanisation</i> .....	228
2.2. <i>Les procédés utilisés dans les machines actuelles</i> .....	232
2.2.1. <i>Pressage</i> .....	233
2.2.2. <i>Centrifugation</i> .....	234
2.2.3. <i>Procédé soufflé-soufflé</i> .....	234
2.2.4. <i>Procédé pressé-soufflé</i> .....	236
2.2.5. <i>Procédés pressé-soufflé-tourné</i> <i>et conformé-soufflé-tourné</i> .....	238
2.3. <i>Le formage industriel des tubes de verre</i> .....	239
<b>3. Le formage industriel du verre plat</b> .....	242
3.1. <i>Le procédé Fourcault</i> .....	243
3.2. <i>Le procédé Pittsburgh</i> .....	245
3.3. <i>Le procédé Colburn</i> .....	246
3.4. <i>L'étirage vers le bas</i> .....	246
3.5. <i>Le verre à glace</i> .....	247
3.6. <i>Le verre flotté</i> .....	250
3.7. <i>Le bombage du verre plat</i> .....	254
3.7.1. <i>Pare-brise d'automobiles</i> .....	254
3.7.2. <i>Verre bombé trempé</i> .....	254
3.8. <i>Le verre plat et les couches minces</i> .....	255
3.8.1. <i>Procédés utilisés</i> .....	256
3.8.2. <i>Les différentes sortes de couches déposées</i> .....	258
<b>4. Les fibres de verre</b> .....	261
4.1. <i>Le fibrage mécanique</i> .....	261
4.2. <i>L'étirage par frottement gazeux</i> .....	264
4.2.1. <i>L'étirage à la flamme</i> .....	264
4.2.2. <i>L'étirage à la vapeur</i> .....	264
4.3. <i>L'étirage centrifuge</i> .....	265
4.3.1. <i>Le fibrage sur roues</i> .....	265
4.3.2. <i>Le procédé TEL</i> .....	266
4.4. <i>Les fibres optiques</i> .....	268
4.4.1. <i>Les fibres pour l'instrumentation optique</i> .....	269
4.4.2. <i>Les fibres pour télécommunications</i> .....	273

<b>5. Le verre cellulaire</b> .....	277
-------------------------------------	-----

## Bibliographie

---

## Annexes

### A.1. L'alternative cristal – liquide surfondu

<b>1. La nucléation</b> .....	298
1.1. <i>Nucléation homogène</i> .....	298
1.2. <i>Nucléation hétérogène</i> .....	300
1.3. <i>Fréquence de nucléation</i> .....	303
1.4. <i>Résultats expérimentaux</i> .....	304
1.5. <i>Agents de nucléation</i> .....	306
<b>2. La croissance des cristaux</b> .....	308
<b>3. Les diagrammes temps – température – transformation</b> .....	311

## Bibliographie

---

### A.2. La relaxation structurale et la transition vitreuse

<b>1. Température fictive</b> .....	321
<b>2. Compressibilité, viscosité et relaxation structurale</b> .....	330
<b>3. Entropie configurationnelle</b> .....	334
<b>4. Hétérogénéité du liquide verrogène</b> .....	342

## Bibliographie

---

### A.3. Les différentes sortes de verres naturels

<b>1. Les verres d'origine minérale</b> .....	347
1.1. <i>Les verres géologiques</i> .....	347
1.1.1. <i>les verres volcaniques</i> .....	347
1.1.2. <i>les verres géologiques d'origine externe</i> .....	348
1.2. <i>Les verres lunaires</i> .....	351

<b>2. Les verres d'origine biochimique</b> .....	351
2.1. <i>Les diatomites</i> .....	352
2.2. <i>Les spicules</i> .....	352

## Bibliographie

---

## A.4. Les voies non-conventionnelles pour obtenir des verres

<b>1. Amorphisation du cristal</b> .....	356
<b>2. Formation d'un verre à partir de l'état gazeux</b> .....	356
2.1. <i>Dépôts non réactifs</i> .....	356
2.2. <i>Dépôts réactifs</i> .....	356
<b>3. Formation d'un verre par polycondensation : le procédé sol-gel.</b>	357

## Bibliographie

---

## A.5. Viscoélasticité

<b>1. Linéarité</b> .....	365
<b>2. Relaxation</b> .....	367
<b>3. Fluage</b> .....	371
<b>4. Réponses aux sollicitations dynamiques</b> .....	376
<b>5. Universalité de la fonction de relaxation</b> .....	380
<b>6. Propagation et atténuation des ondes mécaniques</b> .....	380
<b>7. Relaxation volumique</b> .....	386
<b>8. Viscosité non-newtonienne</b> .....	390
<b>9. Conditions d'application des données de viscoélasticité</b> .....	391

## Bibliographie

---

## A.6. Fracture du verre

<b>1. Résistance théorique à la décohésion et résistance ultime du verre</b> .....	395
1.1. <i>Approche chimique</i> .....	395
1.2. <i>Approche mécanique</i> .....	396
1.3. <i>Résistance ultime</i> .....	398

- 
- 2. Les concentrateurs de contraintes et le critère de Griffith .. 398**
  - 3. La mécanique de la rupture ..... 405**
  - 4. Rôle de l'environnement ..... 408**
  - 5. Guérison des fissures ..... 413**
  - 6. Résistance mécanique des fibres de verre ..... 417**

**Bibliographie**

---

## **A.7. Statistique de Weibull**

**Bibliographie**

---

## **A.8. Propagation de lumière cohérente dans les fibres optiques : éléments théoriques**

- 1. Les modes de propagation dans une couche diélectrique ..... 429**
- 2. Les modes de propagation dans une fibre optique ..... 433**

**Bibliographie**

---

## **A.9. Données économiques**

**Bibliographie**

---

**Index ..... 437**

# Préface

Depuis la parution, il y a une trentaine d'années, du « Zarzycki » et du « Scholze » traduit en Français par l'Institut du Verre, l'édition française n'a pas produit de livre scientifique et technologique verrier de référence.

Cet ouvrage qui traite à la fois des aspects théoriques, des applications industrielles et de leurs difficultés, arrive à point pour transmettre et initier au verre un plus large public.

Les deux auteurs, James Barton et Claude Guillemet, sont bien connus du monde verrier. Après une carrière exceptionnelle en recherche au sein du groupe Saint-Gobain, leader mondial, et une participation très importante dans les colloques et les congrès internationaux, ils animent encore régulièrement des formations verrières pour les nouveaux ingénieurs.

Complémentaires par leurs compétences respectives les auteurs, attentifs à la double démarche scientifique et informative, se rejoignent sur le terrain de l'investigation. Animés de la même soif de connaissance et d'une curiosité universelle, ils ont en commun le goût de la transmission du savoir.

La lecture de cet ouvrage nous dévoile l'origine, la définition de cette matière cinq fois millénaire, mais toujours en mouvance et en découvertes permanentes.

Il nous introduit également au cœur de sa structure nanométrique et de ses propriétés physiques et chimiques, nous permettant de mieux appréhender son élaboration et les techniques de mise en œuvre.

Nous ne doutons pas que ce livre, destiné à un large lectorat, devienne l'outil incontournable de la profession verrière et des chercheurs. Cela constituera, pour les deux auteurs, une juste récompense du travail considérable et pertinent effectué.

Jean-Pierre HOUDAER

Directeur Général (1977–2004) de l'Institut du Verre





# Remerciements

Les auteurs remercient vivement Jean Philibert pour ses suggestions toujours pertinentes ainsi que leurs ex-collègues de Saint-Gobain, Daniel Julienne, René Gy et Guy Tackels pour la relecture et la critique de certains chapitres.

Cette monographie ne serait pas parvenue à son terme sans l'activité déterminante d'Eliane Guillemet qui a réalisé les 263 figures et a prodigué aux auteurs ses encouragements permanents.



# Avant-propos

## Avertissement

En rédigeant ce traité portant sur la science et la technologie des verres, les auteurs ont voulu présenter un témoignage de leurs propres expériences, qu'ils ont cherché à rendre accessible à la fois à l'étudiant et au praticien. Dans les parties du texte consacrées à la technologie, les étapes essentielles du développement des procédés ont été mentionnées. Leurs histoires, parfois anecdotiques, montrent que les sauts technologiques les plus marquants n'ont pas toujours été la résultante d'une démarche scientifique rigoureuse et qu'à leur naissance il y avait souvent plutôt de brillantes intuitions ou des observations providentielles. Mais ces récits font aussi ressortir que ces inventions n'ont pu déboucher sur des procédés industriels rentables qu'au prix de beaucoup d'efforts et de persévérance.

Pour rendre la consultation de l'ouvrage aussi aisée que possible, la présentation des modèles théoriques a été généralement éliminée du corps principal. Toutefois, plusieurs annexes ont été insérées afin d'apporter un éclairage supplémentaire sur des aspects importants du comportement des verres.

Les auteurs seront récompensés si ce traité donne au lecteur le désir de mieux connaître le verre, la plus ancienne des substances artificielles mais qui reste encore l'une des plus mystérieuses malgré tous les efforts de recherche et d'innovation qui lui ont été consacrés au cours des siècles.

## Introduction

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique, et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Considérée autrefois comme une activité stratégique, la fabrication du verre, longtemps constituée d'une suite de tours de main, était traditionnellement tenue secrète.

Depuis un siècle environ les technologies verrières ont abandonné l'empirisme et se sont renouvelées. La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide.

Les premiers chapitres de cet ouvrage sont consacrés à l'analyse de l'état vitreux et à l'examen de ses principales propriétés. Les chapitres suivants traitent de la technologie. Ils décrivent les grandes catégories de composition verrière et les principales méthodes industrielles d'élaboration et de formage ainsi que les procédés qui confèrent aux produits verriers des propriétés particulières. À la fin de l'ouvrage, on trouvera quelques informations sur la place de l'industrie verrière dans l'économie mondiale.

## 1. Qu'est-ce que le verre ?

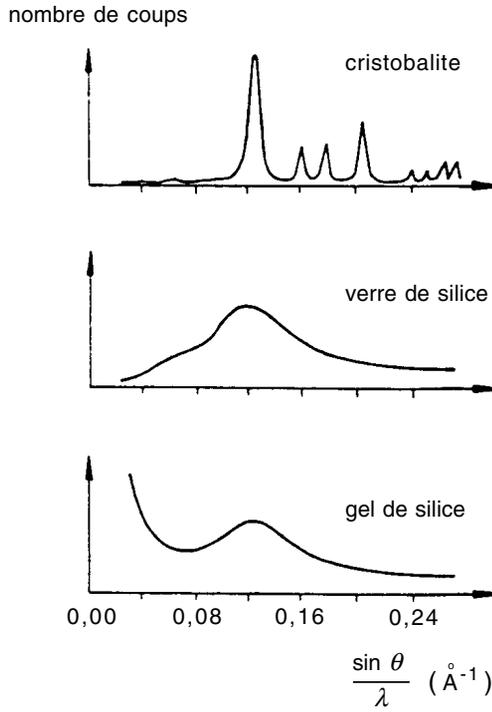
Les solides sont caractérisés à la fois par leur incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés.

Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide (Fig. 1.1). L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique.

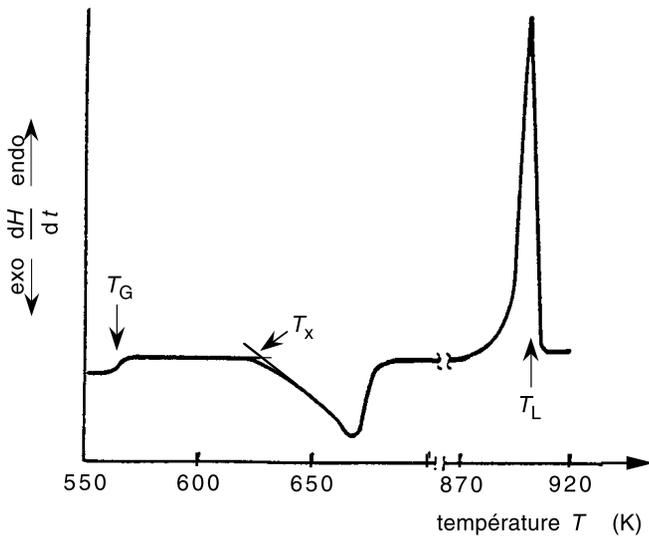
Par suite de leurs modes d'obtention (Chap. 6 et Annexe A4), les solides amorphes sont caractérisés par une énergie interne en excès par rapport aux autres états de la matière, si bien que si on les chauffe, ils subissent naturellement une transformation qui apparaît avant que la température de fusion ne soit atteinte. Pour certains solides amorphes, cette transformation est un passage spontané plus ou moins violent vers l'état cristallisé. Un exemple parfois cité concerne les éléments en graphite des centrales nucléaires [1] qui contiennent souvent du thorium. Le rayonnement  $\beta$  émis par cet élément provoque, au bout d'un certain temps de fonctionnement, l'amorphisation du graphite. Un traitement thermique ultérieur permet alors la recristallisation du graphite.

Mais pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle **verres**, la cristallisation est toujours précédée de la **transition vitreuse**, qui est le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux.

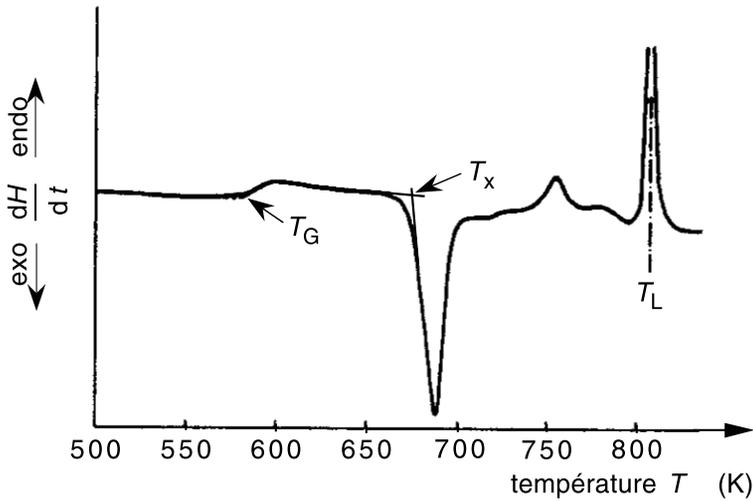
L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse thermique. Les figures 1.2 et 1.3 présentent les phénomènes thermiques qu'on peut observer lorsqu'on élève régulièrement la température de



**Fig. 1.1.** Spectres de diffraction X de la cristobalite, d'un verre de silice et d'un gel de silice.



**Fig. 1.2.** Thermogramme d'un verre de phosphate de sodium chauffé à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; d'après [2].



**Fig. 1.3.** Thermogramme du verre métallique  $\text{Pd}_{40} \text{Ni}_{10} \text{Cu}_{30} \text{P}_{20}$  chauffé à  $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ; d'après [3].

verres. Le premier accident, endothermique, montre l'accroissement de la chaleur massique lors de la transition vitreuse, à la température  $T_G$ . Le second pic, exothermique, correspond à la cristallisation du liquide qui débute à la température  $T_x$ . Enfin le troisième pic, endothermique, a lieu lors de la fusion des cristaux à la température de liquidus  $T_L$ .

Comme nous le verrons par la suite (Sect. 2.2), la transition vitreuse est réversible. Au cours du refroidissement du liquide, sa viscosité s'accroît progressivement au point qu'il se transforme en un solide, sans qu'il y ait eu formation de cristaux. C'est un phénomène extrêmement important sur le plan pratique car il permet, si on contrôle la température, la mise en forme des objets en verre.

En résumé, on peut retenir pour le verre la définition proposée par Zarzycki [4] : « Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse. »

## 2. Genèse de l'état vitreux

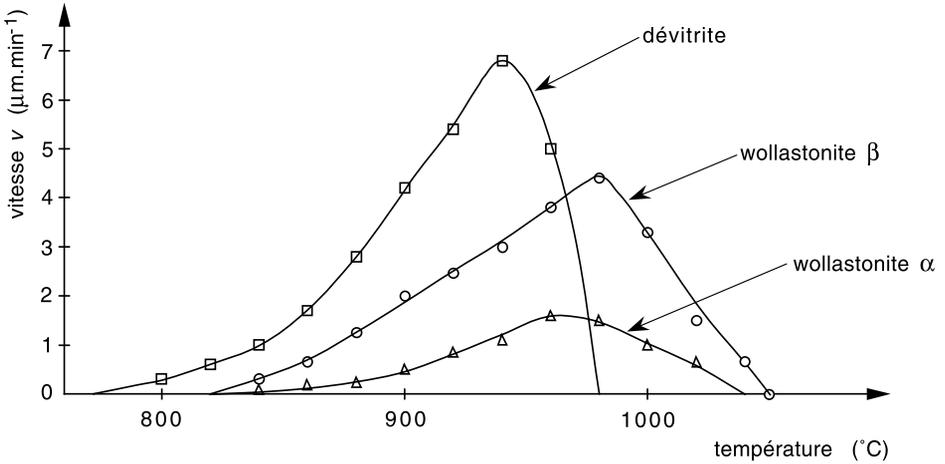
La principale catégorie des verres est constituée des verres d'oxydes. Suivant leur mode de préparation classique, la première étape consiste à mélanger l'ensemble des matières premières qui constituent le « mélange vitrifiable » et à les porter à une température où elles se convertissent en un mélange liquide homogène d'oxydes fondus. Ce liquide visqueux est

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

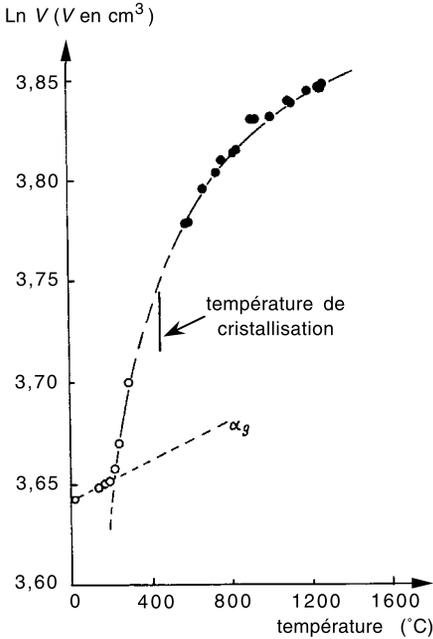
## 2.1. La dévitrification

Au-dessous de  $T_L$ , en présence de germes de nucléation, des cristaux croissent à une vitesse qui augmente d'abord avec le degré de surfusion puis, comme la viscosité s'accroît sensiblement lorsque la température s'abaisse, la vitesse de cristallisation passe par un maximum, diminue et finit par s'annuler (Fig. 1.4). Dans l'annexe A.1, on résume la théorie cinétique qui permet d'interpréter quantitativement ce comportement, à partir de la valeur de l'enthalpie de fusion du cristal et de la viscosité du liquide. Lorsqu'on connaît les vitesses de cristallisation en fonction de la température, on peut déterminer une « vitesse critique de refroidissement » permettant d'éviter de dépasser un taux donné de cristaux (A.1).

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



**Fig. 1.4.** Vitesse de croissance des wollastonites  $\alpha$  et  $\beta$  et de la dévitrification dans une composition silico-sodo-calcique.



**Fig. 1.5.** Variation du volume molaire du verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en fonction de la température ; d'après [5].

En général, lorsqu'une propriété du liquide surfondu est étudiée en fonction de la température, on constate que les valeurs se situent dans le prolongement de celles mesurées au-dessus de  $T_L$  (Fig. 1.5), qu'il s'agisse d'une propriété variant de façon quasi linéaire comme le volume, ou suivant

une loi arrhénienne comme la conductivité électrique. La température de cristallisation ne se traduit donc pas par une discontinuité entre les propriétés du liquide stable et celles du liquide surfondu. Par contre, un changement de comportement d'importance capitale apparaît à plus basse température, c'est la transition vitreuse que nous avons déjà évoquée.

## 2.2. La transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure 1.6 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_L$  pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de  $T_L$  se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de  $T_L$ . Mais à la température  $T_G$  où la viscosité atteint environ  $10^{12}$  Pa.s, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température  $T_G$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état

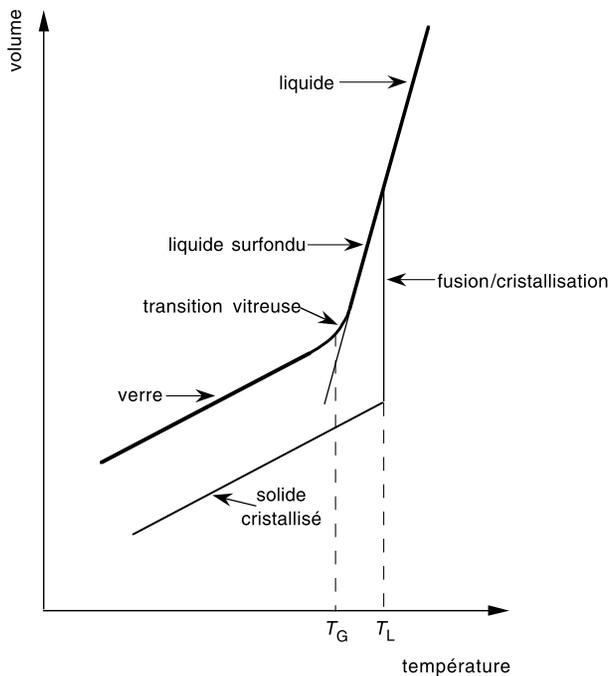


Fig. 1.6. Genèse de l'état vitreux.

liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_G$ . La substance obtenue au-dessous de  $T_G$ , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à  $T_G$  un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de  $T$ .

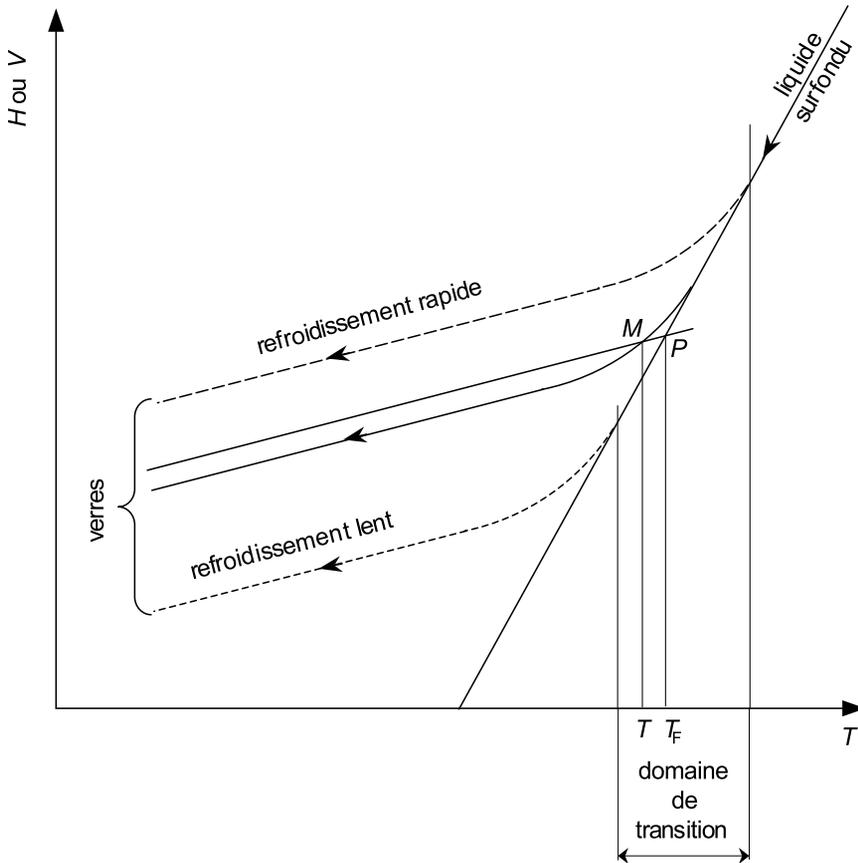
Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

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

En première approximation on peut considérer que la transition vitreuse a lieu lorsque la viscosité est de l'ordre de  $10^{12}$  Pa.s ce qui correspond à un temps de relaxation structurale de l'ordre de  $10^3$  s. Mais la notion de temps de relaxation implique que  $T_G$  doit s'abaisser lorsque la vitesse de refroidissement diminue. En effet, un examen plus attentif montre que la transition vitreuse se produit à une viscosité d'autant plus élevée, c'est-à-dire à une température d'autant plus basse, que le refroidissement (ou le chauffage) est lent. Par conséquent la transition vitreuse pour un liquide donné, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable, mais varie selon la vitesse de refroidissement (ou de chauffage) dans un domaine de température qu'on appelle l'« intervalle de la transition vitreuse » ou « domaine de transition » (Fig. 1.7).

Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température. Dans l'intervalle de la transition vitreuse, on l'appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre » ; ses propriétés sont indépendantes de son passé thermique. En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors-équilibre ; ses propriétés dépendent, quoique marginalement, de son passé thermique.

En 1946, Tool [6], à la suite des nombreuses expériences qu'il avait effectuées sur la recuisson du verre, dans les laboratoires du NBS, suggéra que l'état structural d'un verre n'est totalement déterminé que si on connaît d'une part sa température réelle  $T$  et d'autre part la température à laquelle ce verre serait en équilibre, et qu'il appela sa « température



**Fig. 1.7.** Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive  $T_F$  d'un verre.

fictive ». On admet que cette température fictive  $T_F$  est la température du liquide à partir de laquelle le verre en question serait obtenu par refroidissement instantané. Si l'on connaît la température réelle d'un verre et la valeur d'une de ses propriétés, comme l'indice de réfraction ou le volume spécifique  $V$ , on peut facilement évaluer graphiquement sa température fictive dans le diagramme  $(T, V)$  (Fig. 1.7). C'est l'abscisse  $T_F$  de l'intersection  $P$  de la droite figurant la variation du volume du liquide surfondu, avec la droite, menée du point  $M$  représentatif du verre, parallèlement à la droite décrivant la variation du volume du solide en fonction de la température. Le concept de température fictive ne s'applique qu'aux verres. Au-dessus de l'intervalle de la transition vitreuse, on a nécessairement  $T_F = T$ .

Si on fait séjourner un verre à une température  $T$  située dans l'intervalle de la transition vitreuse, sa température fictive  $T_F$  va tendre vers  $T$ . Un tel traitement thermique, qu'on appelle **stabilisation** ou **relaxation structurale**, transforme progressivement un verre en liquide d'équilibre. Dans l'annexe A2, on présente des résultats expérimentaux concernant la cinétique de la relaxation structurale dans l'intervalle de transition vitreuse.

La notion de température fictive est très utile lorsqu'il s'agit de prévoir, par le calcul, les propriétés d'un verre à partir de son histoire thermique.

Le refroidissement rapide d'un liquide visqueux présentant le phénomène de transition vitreuse ne constitue pas le seul procédé de formation des verres. L'annexe A3 donne une classification des autres voies pour les obtenir.

### 3. Les systèmes vitrifiables

L'état vitreux est une caractéristique universelle de la matière condensée. Le tableau 1.I donne, pour des corps variés, quelques exemples de températures de transition vitreuse  $T_G$ . On peut noter que  $T_G$  est d'autant plus élevée que les liaisons inter-atomiques ou inter-moléculaires sont plus fortes. L'aptitude à la vitrification d'une substance peut être représentée par

**Tableau 1.I.** Les températures de transition vitreuse de quelques verres.

Composition	Liaisons	$T_M$ ou $T_L$ (K)	$T_G$ (K)	Référence
SiO <sub>2</sub>	Covalentes	1996	1473	[7]
GeO <sub>2</sub>	Covalentes	1386	900	[7]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Covalentes	723	521	[8]
BeF <sub>2</sub>	Ioniques	1076	580	[7]
ZnCl <sub>2</sub>	Ioniques	591	375	[9]
Au <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Métalliques	636	290	[10]
Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>	Métalliques	804	572	[3]
Se	Polymériques	491	303	[11]
Polypropylène	Polymériques	449	259	[12]
Polyéthylène	Polymériques	483	163	[9]
Glycérol	Van der Walls	291	178	[13]
Éthanol	Van der Walls	156	93	[9]
Eau	Van der Walls	273	140	[14]

la vitesse critique du refroidissement permettant d'éviter la cristallisation (Tab. A1.I). Selon les substances, cette vitesse critique varie dans un énorme intervalle (plus de 10 ordres de grandeur).

Dans le cas des alliages métalliques ternaires, Inoué [3] a observé que la vitrification est d'autant plus aisée que le mélange fondu est plus compact et désordonné et que ce liquide de haute densité est d'autant plus facile à obtenir que les différences entre les rayons atomiques des trois constituants sont plus grandes.

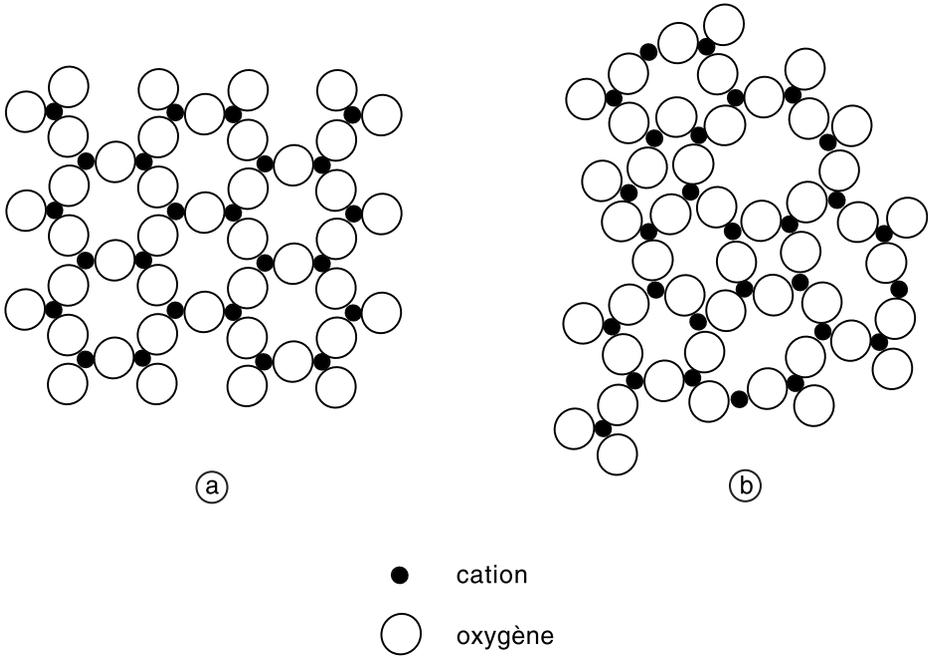
Pour les verres d'oxydes qui nous intéressent particulièrement, la vitrification est principalement favorisée par la viscosité élevée du liquide. Dans une célèbre publication [15], Zachariasen, observant les spectres très étalés de diffraction X des verres, avait suggéré qu'ils devaient être constitués d'une sorte de molécule géante formant un réseau désordonné d'atomes. C'est ce réseau tridimensionnel qui serait responsable de la viscosité très élevée du liquide précurseur.

Zachariasen porta son attention sur les verres à base d'oxydes. Comme la tendance à la cristallisation y est faible, il en conclut que l'excès d'énergie interne par rapport au cristal doit être limité et que les arrangements atomiques dans le cristal et dans le verre doivent être similaires. Il avait remarqué que les cristaux ioniques qui donnent facilement naissance à un verre ont une structure très ouverte. Le cation y est petit et porteur d'une charge élevée. Il est généralement entouré d'oxygènes formant un polyèdre qui partage chacun de ses sommets avec un polyèdre voisin. Zachariasen pensa que cette caractéristique devait s'appliquer aussi aux verres. Si par exemple un oxyde  $A_2O_3$  forme des cristaux à deux dimensions, les arrangements atomiques dans le cristal et dans le verre peuvent être représentés selon ces hypothèses par la figure 1.8. Les deux réseaux sont composés de triangles  $AO_3$  liés par les sommets. La seule différence vient de ce que l'angle A-O-A n'est pas constant dans le cas du verre.

Zachariasen formula un ensemble de quatre règles topologiques auxquelles un oxyde doit satisfaire pour former isolément un réseau vitreux :

1. Les oxygènes entourant un cation forment un polyèdre qui ne doit comporter qu'un petit nombre d'atomes (3 ou 4).
2. Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
3. Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces.
4. Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins.

Il semble que les quatre règles de Zachariasen ne soient pas d'égale importance. Selon Cooper [16], seules les règles 1 et 2 sont essentielles. Par exemple, lorsque les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent partager avec leurs voisins une arête et deux sommets opposés.



**Fig. 1.8.** Représentation de la structure d'un oxyde  $A_2O_3$ . (a) : À l'état cristallin ; (b) : À l'état vitreux.

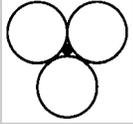
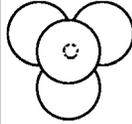
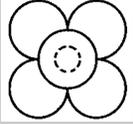
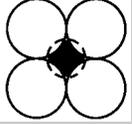
### 3.1. Coordinence et topologie

Pour trouver quels sont les oxydes qui satisfont à la première règle de Zachariasen, on assimile les atomes à des sphères dures et, par la géométrie élémentaire, on détermine, selon la coordinence, le rapport qui doit exister entre les rayons du cation et de l'anion pour que le cation parvienne à entrer en contact avec les anions les plus proches. Dans le tableau 1.II on a distingué les cas où la coordinence est 3, 4, 6 ou 8. Pour chaque coordinence, le rapport minimal correspond au cas où le cation a la dimension juste suffisante pour assurer le contact avec les anions. Le rapport maximal est pris égal au rapport minimal correspondant à la coordinence immédiatement supérieure.

À partir des rapports obtenus, les rayons cationiques ont été évalués lorsque l'anion est l'oxygène, pour le rayon duquel on a pris la valeur de Pauling

$$r_{O^{2-}} = 1,40 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

**Tableau 1.II.** Topologie des ions dans un verre d'oxyde.

	Triangle	Tétraèdre	Octaèdre	Hexaèdre
				
Coordinnence	3	4	6	8
$\min \frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \max$	0,15 0,225	0,225 0,414	0,414 0,732	0,732 1,37
$\min r_{\text{cation}} (\text{Å}) \max$ (anion = O <sup>2-</sup> )	0,21 0,315	0,315 0,58	0,58 1,03	1,03 1,93
Rayons des cations (Å)	B <sup>3+</sup> 0,25	P <sup>5+</sup> 0,31 Si <sup>4+</sup> 0,40 Be <sup>2+</sup> 0,41 As <sup>5+</sup> 0,47 V <sup>5+</sup> 0,49 Al <sup>3+</sup> 0,53 Ge <sup>4+</sup> 0,53	P <sup>3+</sup> 0,58 As <sup>3+</sup> 0,72 Sb <sup>5+</sup> 0,74 Ti <sup>4+</sup> 0,74 Nb <sup>5+</sup> 0,78 V <sup>3+</sup> 0,78 Mg <sup>2+</sup> 0,86 Zr <sup>4+</sup> 0,86 Zn <sup>2+</sup> 0,88 Li <sup>+</sup> 0,90 Sb <sup>3+</sup> 0,90	Cd <sup>2+</sup> 1,03 Ca <sup>2+</sup> 1,14 Na <sup>+</sup> 1,16 Sr <sup>2+</sup> 1,32 Pb <sup>2+</sup> 1,33 Ba <sup>2+</sup> 1,49 K <sup>+</sup> 1,52 Rb <sup>+</sup> 1,66 Cs <sup>+</sup> 1,81

Au bas du tableau 1.II, nous avons indiqué les cations dont les rayons sont à l'intérieur de la plage calculée. Les cations dont les coordinences sont 3 et 4 correspondent aux oxydes que Zachariasen a appelés **oxydes formateurs** : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les cations Al<sup>3+</sup> et Be<sup>2+</sup>, qui respectent pour le tétraèdre la condition stérique, n'ont toutefois pas les charges suffisantes pour créer un polyèdre stable avec les quatre oxygènes [17].

La figure 1.8b peut, selon Zachariasen, être considérée comme une représentation plane du réseau d'un verre comme SiO<sub>2</sub>, à condition d'imaginer que le quatrième oxygène qui complète chacun des tétraèdres SiO<sub>4</sub>, est situé au-dessus ou au-dessous du plan de la figure. Comme nous le verrons plus loin, de nombreux résultats expérimentaux sont venus raisonnablement conforter, tout au moins dans le cas des verres d'oxydes, la conception semi-empirique de Zachariasen.

### 3.2. Oxydes modificateurs

Les oxydes formateurs, lorsqu'ils sont à l'état liquide, donnent isolément des verres en se refroidissant à vitesse modérée. Pour le plus commun

d'entre eux,  $\text{SiO}_2$ , le problème pratique réside dans la température de fusion très élevée de la cristobalite :  $1723\text{ }^\circ\text{C}$ . En outre, à cette température, le liquide est très visqueux (Fig. 1.9) ce qui rend difficiles les opérations d'élaboration et de mise en forme. Depuis fort longtemps on a observé qu'il est possible d'abaisser la température de fusion du cristal et de fluidifier le liquide en ajoutant au sable des produits appelés **fondants**.

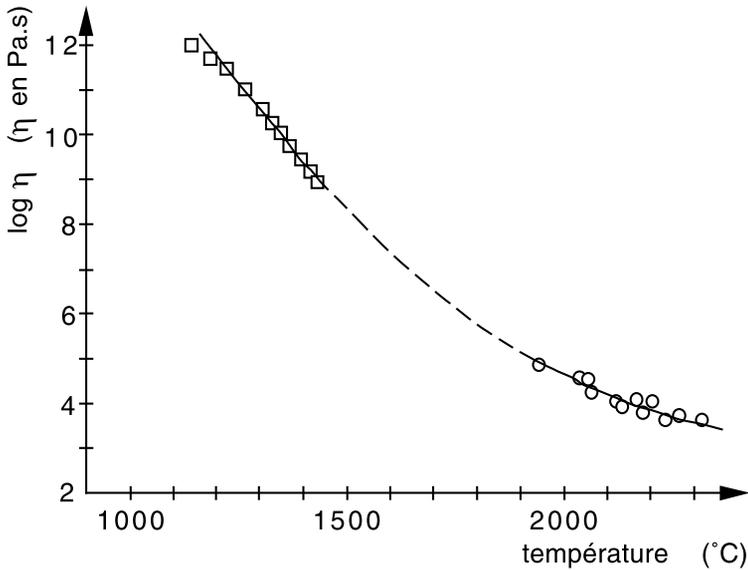
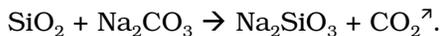
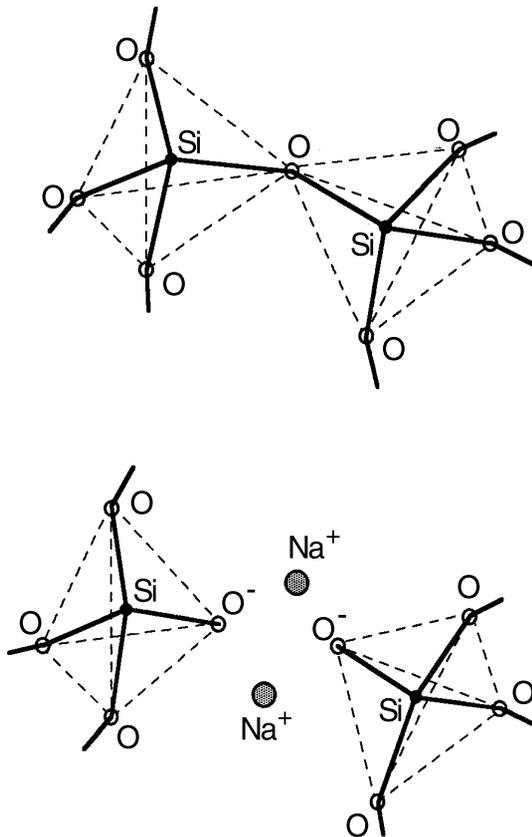


Fig. 1.9. Viscosité de la silice fondue en fonction de la température ; □ d'après [18], ○ d'après [19].

En 77 apr. J.-C., Pline l'Ancien dans sa *Naturalis Historia* [20] mentionne pour la première fois le verre et la technique verrière et fait allusion à sa légendaire origine : le chauffage fortuit d'un mélange de sable et d'un sel alcalin naturel, le « nitre » ou « natron »,



L'introduction de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau de  $\text{SiO}_2$  a deux effets remarquables. D'abord, en apportant un oxygène supplémentaire, chaque molécule  $\text{Na}_2\text{O}$ , provoque la coupure d'une chaîne  $\text{—O—Si—O—Si—O—}$  et la formation de deux groupements  $\text{—O—Si—O}^-$  (Fig. 1.10). On appelle les oxydes qui produisent cet effet des **modificateurs de réseau** puisqu'ils transforment des oxygènes **pontants** c'est-à-dire liés à deux cations formateurs en oxygènes **non-pontants** c'est-à-dire liés à un seul cation formateur.



**Fig. 1.10.** Rupture d'une liaison Si—O par introduction d'une molécule Na<sub>2</sub>O dans le réseau de silice.

La figure 1.11 est une représentation schématique plane du réseau d'un verre de silicate alcalin. L'introduction des oxydes alcalins, en créant des discontinuités dans le réseau de silice, entraîne une réduction de la viscosité [21]. On voit sur la figure 1.12 que, lorsque les teneurs en oxydes sont exprimées en fractions molaires, les influences des trois alcalins sont similaires. Cette réduction de la viscosité facilite grandement l'élaboration.

En second lieu, les oxydes alcalins comme Na<sub>2</sub>O abaissent fortement la température du liquidus qui, de ce fait, se trouve dans une zone où la viscosité est relativement élevée ce qui limite les risques de dévitrification.

Les oxydes alcalino-terreux jouent également le rôle de modificateurs puisqu'ils provoquent aussi des ruptures de liaisons dans le réseau. L'introduction dans la structure d'un oxyde comme CaO peut être décrite

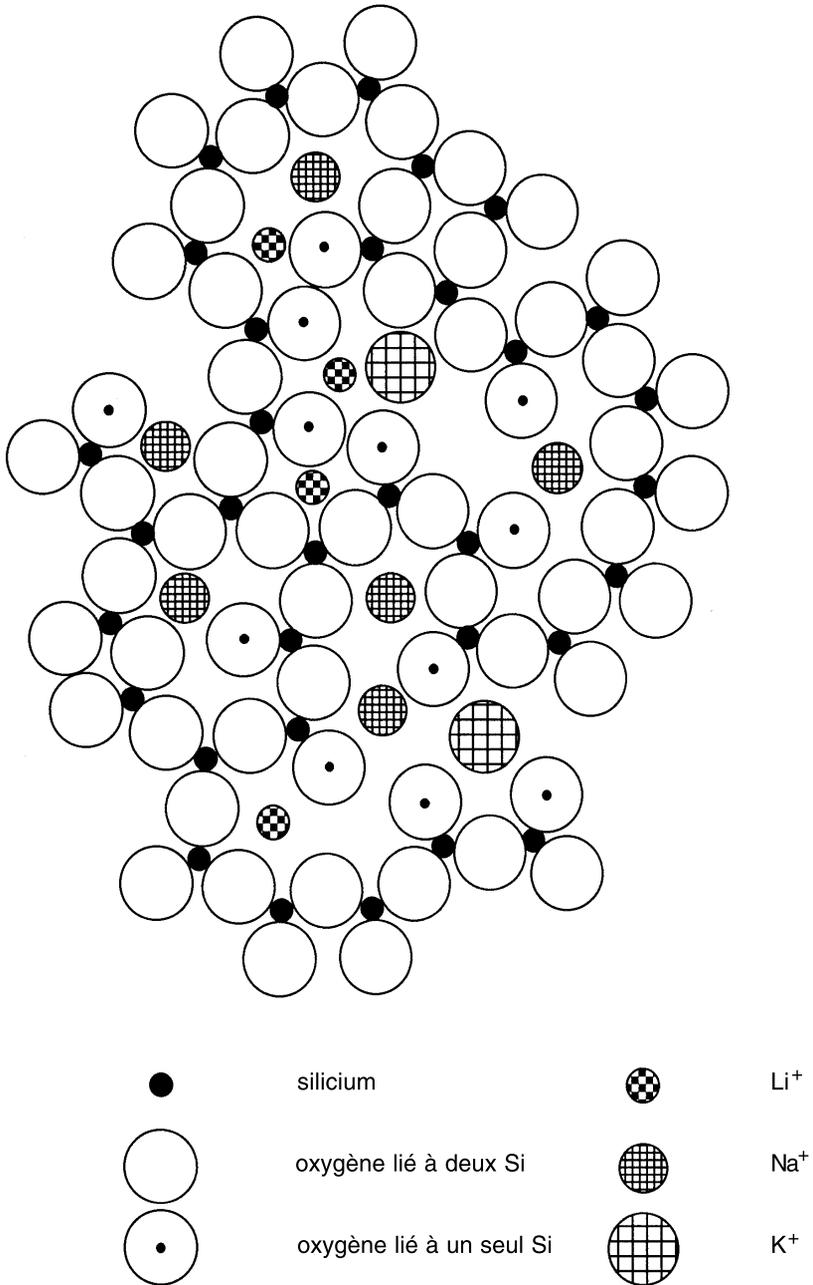
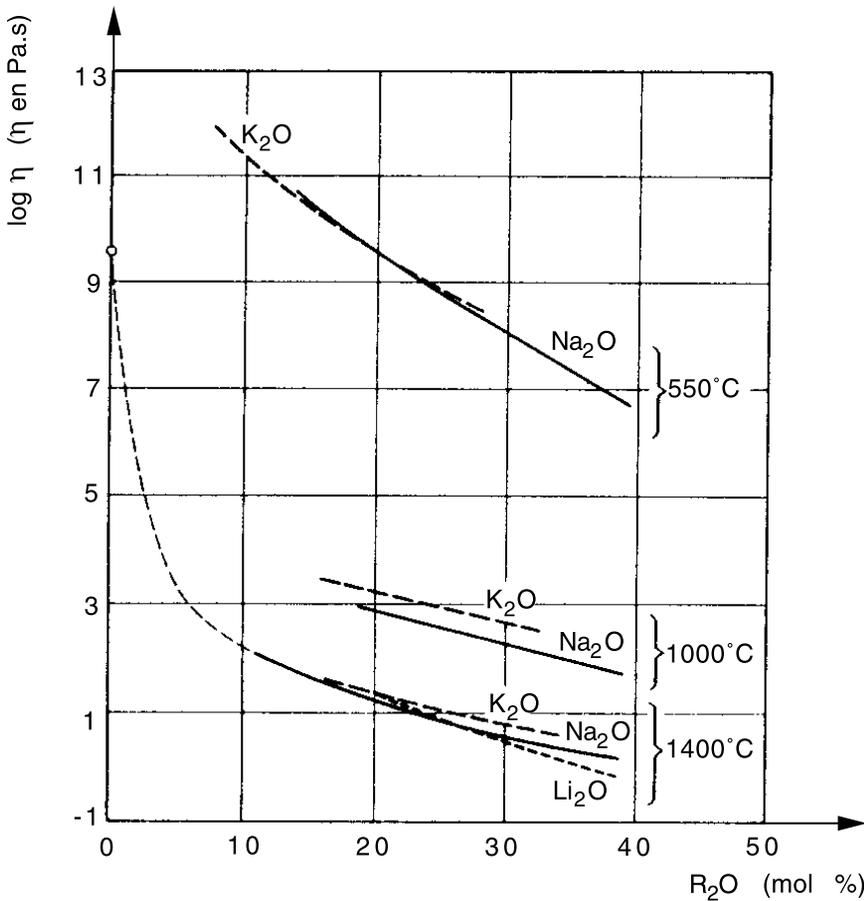
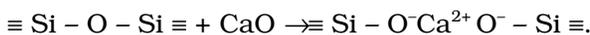


Fig. 1.11. Représentation plane de la structure d'un verre de silicate alcalin.



**Fig. 1.12.** Influence sur la viscosité, à diverses températures, de l'introduction dans la silice d'oxydes alcalins ; d'après [21].

comme celle d'un oxyde alcalin :



La présence de  $\text{CaO}$  provoque la création de deux oxygènes non-pontants. Il en résulte un abaissement de la viscosité mais plus modéré que dans le cas de l'introduction d'alcalins. Les connexions sont en effet partiellement maintenues car les deux oxygènes non-pontants se trouvent en quelque sorte reliés au réseau par l'intermédiaire de l'ion divalent  $\text{Ca}^{2+}$ .

D'autre part l'effet des alcalino-terreux sur la température du liquidus est bien moindre que celle des alcalins. La figure 1.13 permet de comparer les diagrammes de phases  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ . On voit que le point

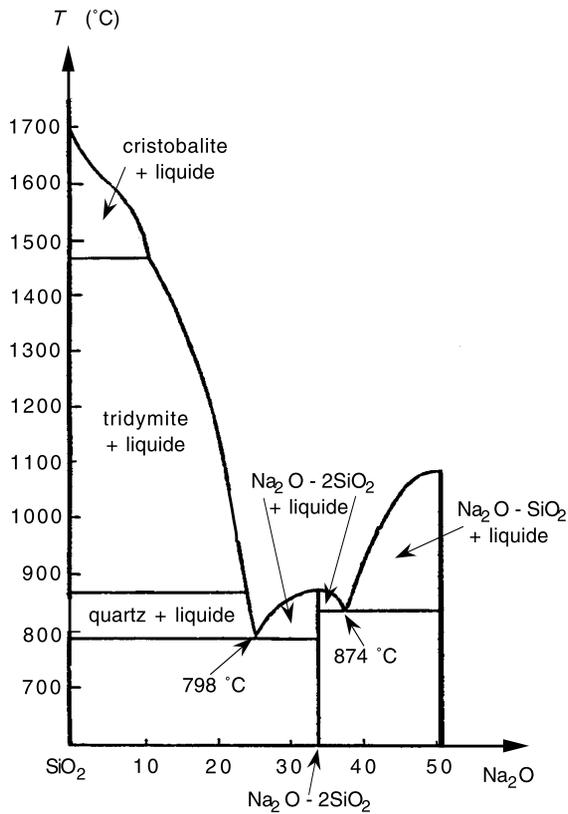
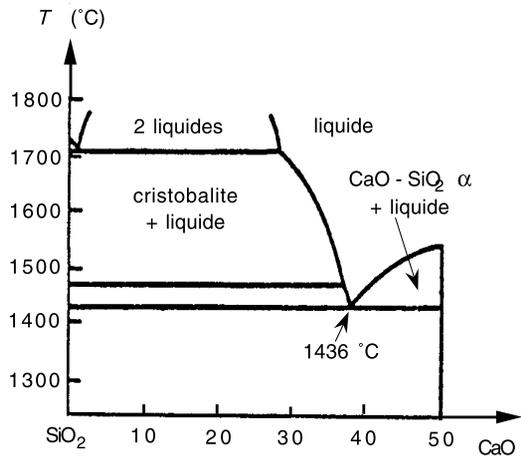


Fig. 1.13. Diagrammes de phases des systèmes  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ .

d'eutexie le plus bas descend à 798 °C dans le premier cas alors qu'il est à 1436 °C dans le second. Il en résulte que les oxydes modificateurs alcalino-terreux, plus réfractaires que les oxydes alcalins, favorisent moins que ces derniers la formation du verre.

Pour qu'un liquide se transforme en cristal, ses liaisons atomiques doivent se rompre puis se reconstituer. Rawson [22] a suggéré de caractériser l'aptitude à la vitrification d'une composition par le rapport de l'énergie moyenne des liaisons à l'énergie cinétique des molécules à la température de liquidus  $T_L$ . Plus grand est ce rapport, plus difficile est la rupture des liaisons, donc plus facile est la vitrification. Lorsqu'on fait varier une composition binaire ou ternaire, l'énergie moyenne des liaisons varie peu ; en revanche leur énergie cinétique diminue comme  $T_L$ . Par conséquent, selon ce critère, l'aptitude à la vitrification s'accroît lorsqu'on s'approche de la composition de l'eutectique, ce que confirme l'expérience.

### 3.3. Oxydes intermédiaires

Dietzel [17] a proposé de caractériser l'aptitude des cations à former un réseau avec l'ion oxygène par la force d'attraction coulombienne qui les lie lorsque leur distance est égale à la somme des rayons ioniques. Il appelle **intensité de champ** la quantité

$$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2}$$

où  $Z_c$  est la valence du cation,  $r_c$  et  $r_o$  les rayons du cation et de  $O^{2-}$  exprimés en Å.

Lorsqu'on utilise pour les rayons cationiques les valeurs du tableau 1.II, on parvient à établir une échelle fondée sur les valeurs de  $A$  (Tab. 1.III). Les cations des oxydes formateurs correspondent à  $A > 1,0$ . Les oxydes modificateurs sont ceux pour lesquels  $A < 0,35$ .

Entre les formateurs et les modificateurs, il existe une autre catégorie d'oxydes dont la fonction est moins nettement définie et qui peuvent jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateur ou de modificateur. On les appelle **oxydes intermédiaires**.

Un premier exemple est constitué par BeO, MgO et ZnO. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  jouent le rôle d'ions modificateurs en créant deux oxygènes non-pontants. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  peuvent se placer en position tétraédrique, l'équilibre des valences étant apporté par deux ions alcalins voisins. BeO, MgO et ZnO jouent alors le rôle de formateurs de réseau [21].

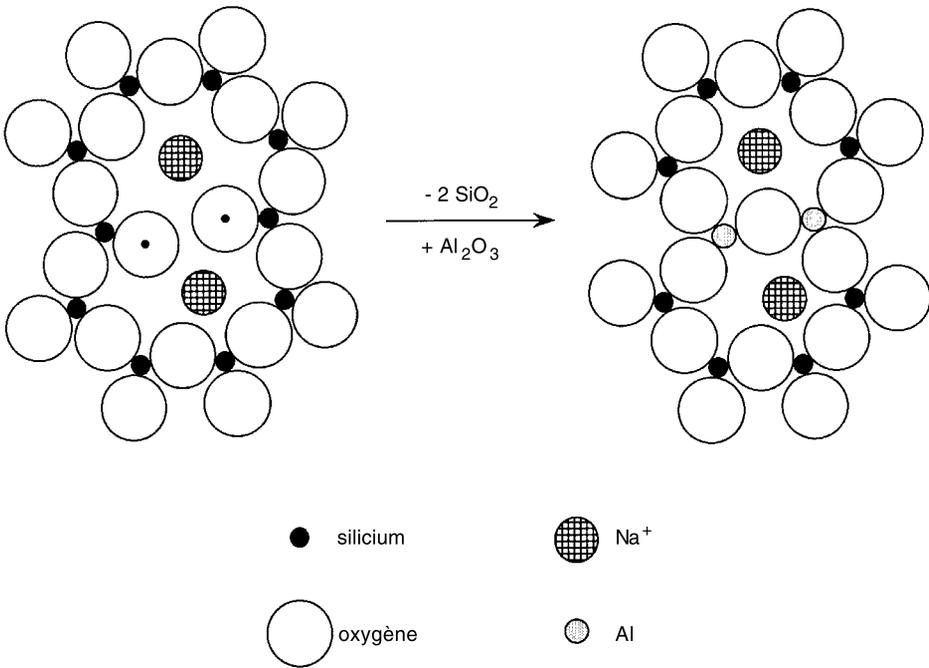
La présence des alcalins a une influence analogue sur le rôle joué par  $Al_2O_3$ . Quand il est seul cet oxyde ne vitrifie pas. Introduit dans la silice

**Tableau 1.III.** *Intensité de champ de divers cations.*

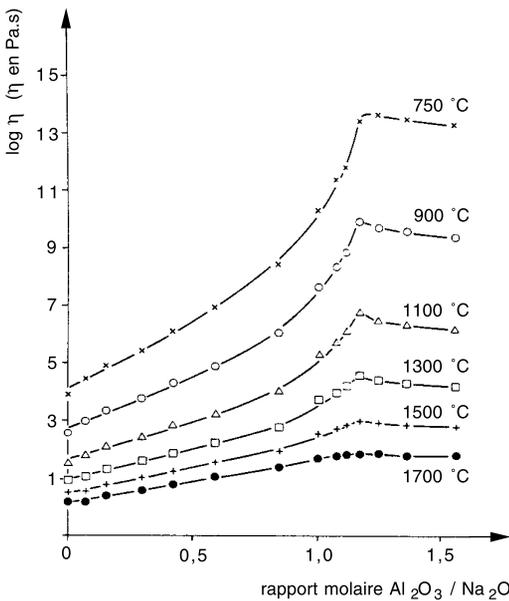
Elément	Valence $Z_c$	$r_c$	$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2}$	
P	5	0,31	1,710	Ions formateurs
V	5	0,49	1,400	
Si	4	0,40	1,235	
B	3	0,25	1,102	
Sb	5	0,74	1,092	
Ge	4	0,53	1,074	
Ti	4	0,74	0,873	Ions intermédiaires
Al	3	0,53	0,805	
Zr	4	0,86	0,783	
Be	2	0,41	0,610	
Mg	2	0,86	0,392	
Zn	2	0,88	0,385	
Ca	2	1,14	0,310	Ions modificateurs
Pb	2	1,33	0,268	
Li	1	0,90	0,189	
Na	1	1,16	0,153	
K	1	1,52	0,117	

pure,  $Al^{3+}$  adopte la coordinence 6, inapte à la formation d'un réseau vitreux.  $Al_2O_3$  joue alors le rôle de modificateur. Mais lorsque  $Al_2O_3$  est introduit dans un verre contenant des alcalins, il devient possible à  $Al^{3+}$  de se substituer à  $Si^{4+}$  dans le réseau si, à son voisinage, se trouve un  $Na^+$  qui compense la charge négative excédentaire (Fig. 1.14). Chaque  $Al_2O_3$  introduit fait disparaître la paire d'oxygènes non-pontants qui était associée aux deux ions sodium. Il en résulte que si, comme Hunold et Brückner [23], on fait varier le rapport  $Al_2O_3/Na_2O$ , on observe que la viscosité passe par un maximum lorsque ce rapport vaut 1 (Fig. 1.15).

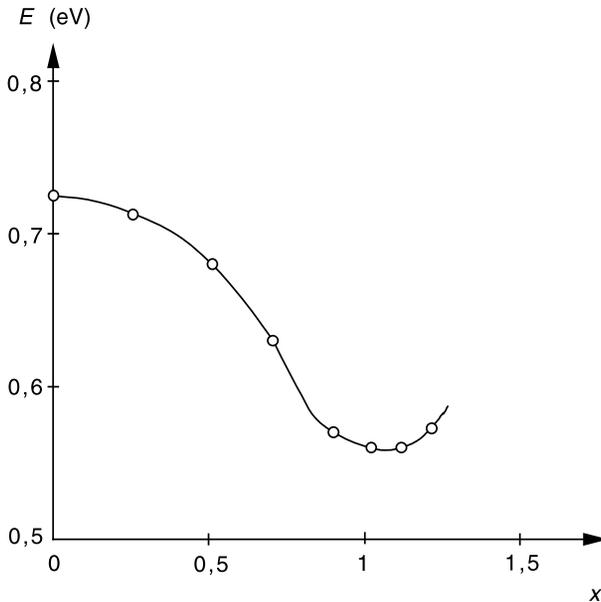
En outre, l'introduction d' $Al_2O_3$  accroît la mobilité des ions alcalins. Pour expliquer cet effet, on peut supposer que le transfert d'un électron provenant de l'alcalin se traduit par une densité de charges réparties tout autour du groupe  $AlO_4$ , de sorte que l'attraction électrostatique sur les ions alcalins se trouve réduite par rapport à celle due à un oxygène non pontant. L'influence de  $Al_2O_3$  a été mise en évidence notamment par Isard [24]



**Fig. 1.14.** Substitution de deux molécules  $\text{SiO}_2$  par une molécule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontants).



**Fig. 1.15.** Viscosités des verres de composition  $(2,5 - x) \text{Na}_2\text{O}, x \text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{SiO}_2$ ; d'après [23].



**Fig. 1.16.** Énergie d'activation de la conductivité électrique des verres de composition  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $(4 - 2x) \text{SiO}_2$ ,  $x \text{Al}_2\text{O}_3$  ; d'après [24].

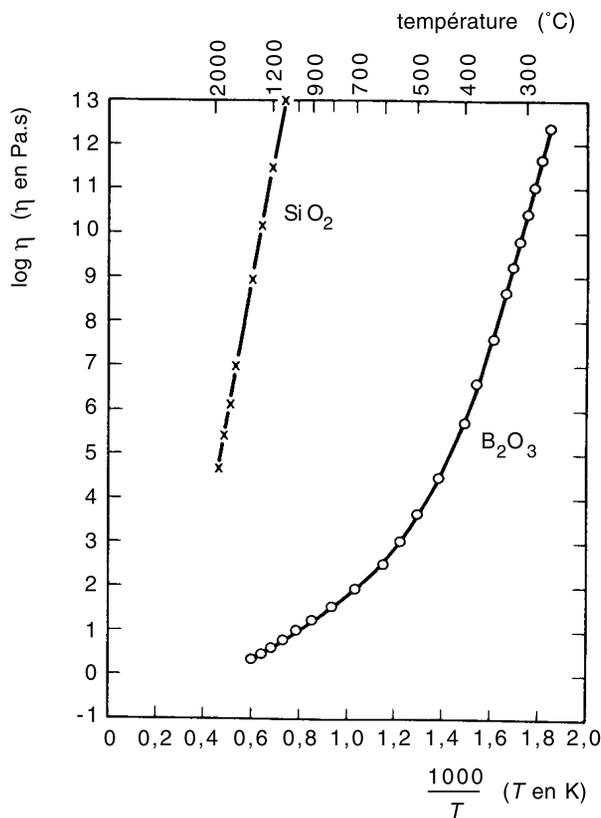
qui a montré (Fig. 1.16) que l'énergie d'activation de la conductivité électrique passe par un minimum quand le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$ .

Introduit dans un verre contenant des alcalino-terreux, l'aluminium adopte également un site tétraédrique. Dans ce cas, un alcalino-terreux assure la compensation de charge pour deux  $\text{Al}^{3+}$ .

$\text{PbO}$  mérite une mention particulière, car il peut donner un verre même si on se contente de lui ajouter seulement 8 % en masse de  $\text{SiO}_2$ . La continuité du réseau vitreux ne peut être satisfaite avec une telle composition que si  $\text{Pb}^{2+}$  est capable d'assurer la liaison entre deux oxygènes. Cette question n'est pas totalement éclaircie car la grande polarisabilité de  $\text{Pb}^{2+}$  pourrait aussi lui permettre d'adopter une coordinence tétraédrique, ainsi que le suggère le résultat d'expériences de diffraction X [23a].

### 3.4. Le rôle particulier de $\text{B}_2\text{O}_3$

$\text{B}_2\text{O}_3$  peut jouer un rôle important pour la vitrification, car c'est à la fois un oxyde formateur et un fluidifiant. En effet, l'édifice moléculaire bidimensionnel de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , formé par les trois liaisons du bore, est beaucoup moins rigide que le réseau tridimensionnel de  $\text{SiO}_2$  fondé sur les quatre

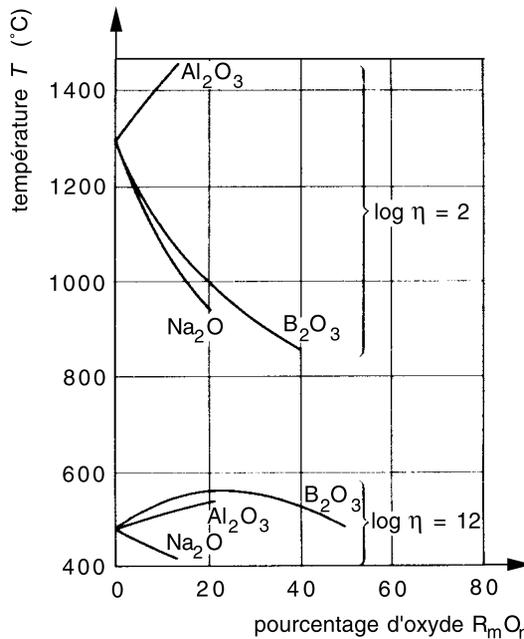


**Fig. 1.17.** Variation de la viscosité de la silice et de l'oxyde de bore en fonction de la température ; d'après [25] et [26].

liaisons du silicium (Fig. 1.17). Ainsi, l'introduction d'une petite quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le réseau de silice rend la fonte plus liquide comme le ferait un ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  mais avec l'avantage que le verre obtenu est moins attaquant par l'eau que le verre de silicate alcalin (Fig. 1.18).

Bray et O'Keefe [27] ont déterminé à la température ambiante par RMN (voir Sect. 4.2.3), la fraction d'atomes de bore tétracoordonnés dans les verres de composition  $x \text{M}_2\text{O}$ ,  $(1-x) \text{B}_2\text{O}_3$ . Tant que la teneur  $x$  en  $\text{M}_2\text{O}$  est inférieure à 33 %, l'étude de ces auteurs montre qu'à chaque  $\text{M}^+$  est associé un atome de bore tétracoordonné. Au-delà de cette concentration, la proportion de bore tétracoordonné décroît rapidement (voir Fig. 1.25).

Si, dans un silicate alcalin on ajoute  $\text{B}_2\text{O}_3$ , tous les atomes de bore contribuent aux connexions du réseau. Une partie de ces atomes adopte normalement la coordinence 3, ce qui tend à réduire la viscosité. L'autre



**Fig. 1.18.** Effet du remplacement pondéral de  $SiO_2$  par  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  et  $Na_2O$  dans le système de composition pondérale 82 %  $SiO_2$ , 18 %  $Na_2O$ . Températures correspondant aux viscosités  $10^2$  et  $10^{12}$  Pa.s ; d'après [21].

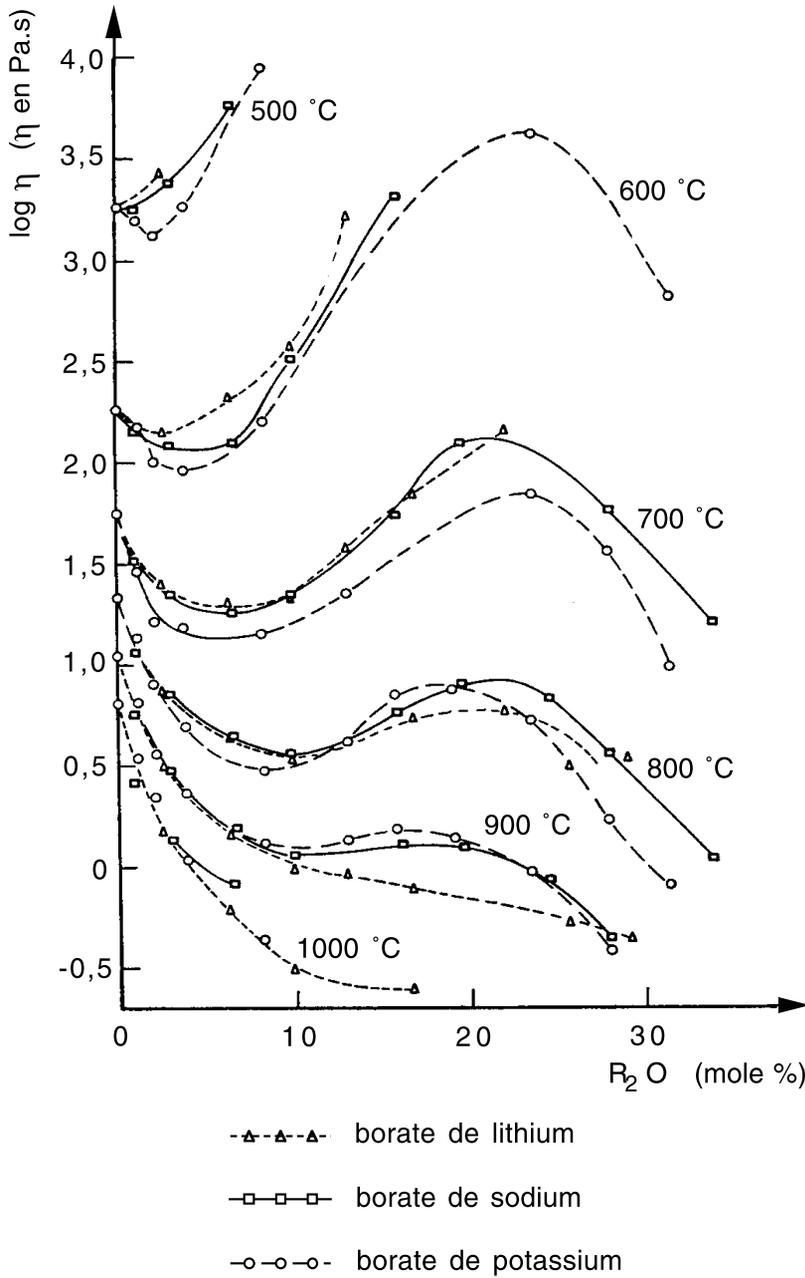
partie s'associe à un alcalin et se place en coordinence 4 comme le fait l'aluminium (Fig. 1.14). Expérimentalement, on observe que l'ajout de  $B_2O_3$  dans un silicate alcalin tend plutôt à en accroître la viscosité à basse température mais à la réduire à haute température (Fig. 1.19). Il est donc vraisemblable que pour ces compositions également, la proportion de bore tétracoordonné s'abaisse à haute température [28].

### 3.5. Les verres naturels

Il existe dans la nature une grande variété de verres d'âges, d'origines et de compositions très divers. L'annexe A.3 en présente, pour le lecteur intéressé, les principales catégories.

## 4. Approches expérimentales de la structure des verres

Nous avons constaté dans les sections précédentes que l'hypothèse du réseau tridimensionnel désordonné de Zachariasen, associée aux notions



**Fig. 1.19.** Influence de la composition sur les viscosités des borates alcalins à différentes températures ; d'après [28].

d'oxydes formateurs et modificateurs, et d'oxygènes pontants et non-pontants, s'accorde relativement bien avec les observations expérimentales sur la viscosité. En particulier les influences des oxydes alcalins, de l'anhydride borique et de l'alumine sur cette propriété ont pu être interprétées à partir de ce modèle.

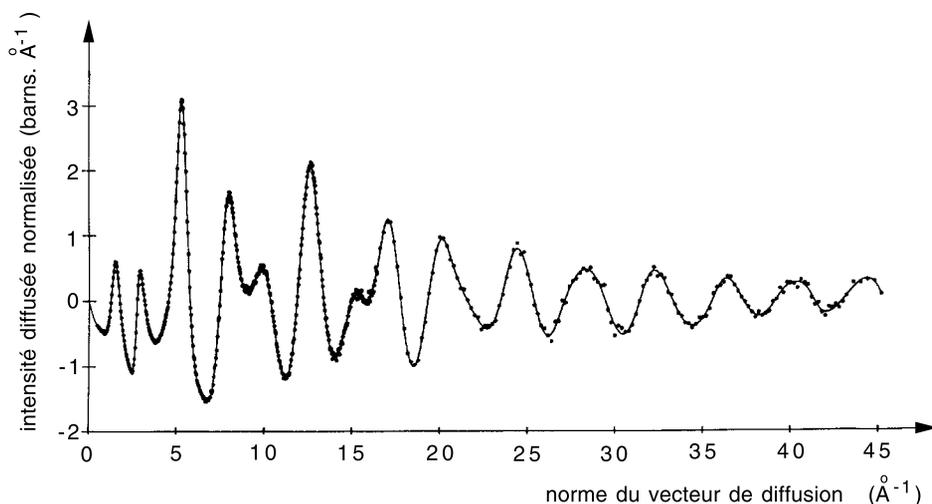
Pour obtenir des informations plus « directes » sur la structure des verres c'est-à-dire sur la distribution spatiale des atomes qui les composent, diverses méthodes expérimentales ont été mises en œuvre [29].

## 4.1. Diffusion des rayons X et des neutrons

La démarche la plus classique consiste à exploiter les résultats obtenus par des expériences de diffraction des rayonnements de longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayonnements utilisés sont des faisceaux électromagnétiques (rayons X) ou particuliers (neutrons). Les interactions des neutrons et des rayons X avec la matière ne sont pas de même nature [30]. Dans le cas d'un faisceau de rayons X, ce sont les électrons de la matière qui se mettent à osciller et à rayonner à la même fréquence que l'onde électromagnétique incidente. L'intensité diffusée par la matière est donc une fonction simple du numéro atomique (nombre d'électrons) : plus il y a d'électrons, plus l'amplitude de diffraction est forte. Dans le cas d'un faisceau de neutrons, il y a interaction avec le noyau atomique. La proportion de neutrons diffractés (section efficace) dépend de manière complexe des niveaux d'énergie nucléaire. Ces différences signifient que les deux techniques peuvent être considérées comme complémentaires plutôt que rivales.

Qu'on parte d'un faisceau incident de rayons X ou d'un faisceau de neutrons, on enregistre habituellement l'intensité diffusée  $I$  en fonction de la norme du vecteur de diffusion  $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de diffusion. La figure 1.20 montre par exemple la fonction de diffusion neutronique  $I(Q)$  pour la silice vitreuse [31].

Dans un milieu désordonné, la densité moyenne d'atomes est  $\rho_0 = \frac{n}{V}$  où  $n$  est le nombre total d'atomes dans le volume  $V$ . À la distance  $r$  d'un atome origine  $A$ , la densité radiale  $\rho$  est  $\rho_0 g(r)$ . La fonction  $g(r)$ , rapport entre la densité à la distance  $r$  et la densité moyenne, est appelée la **fonction de distribution de paires**. Le nombre d'atomes contenus dans une pellicule limitée par les sphères de rayons  $r$  et  $r + dr$  centrées sur  $A$  est  $N = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$  (Fig. 1.21). Le produit  $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  est la **fonction de distribution radiale** (FDR). Pratiquement, on utilise plutôt la **fonction de corrélation**  $T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r)$  car  $T(r)$  se déduit de la fonction expérimentale  $I(Q)$  par transformation de Fourier [32]. La figure 1.22 montre, dans le cas de la silice, la fonction de corrélation déterminée à partir de l'intensité de



**Fig. 1.20.** Diffusion neutronique de la silice vitreuse ; d'après [31].

**Tableau 1.IV.** Distances interatomiques dans la silice vitreuse déduites de la diffusion des rayonnements ; d'après [30].

Rayonnement	Distance Si—O (Å)	Distance O—O (Å)
Neutrons	1,608 ± 0,004	2,626 ± 0,006
Rayons X	1,626 ± 0,004	2,657 ± 0,012

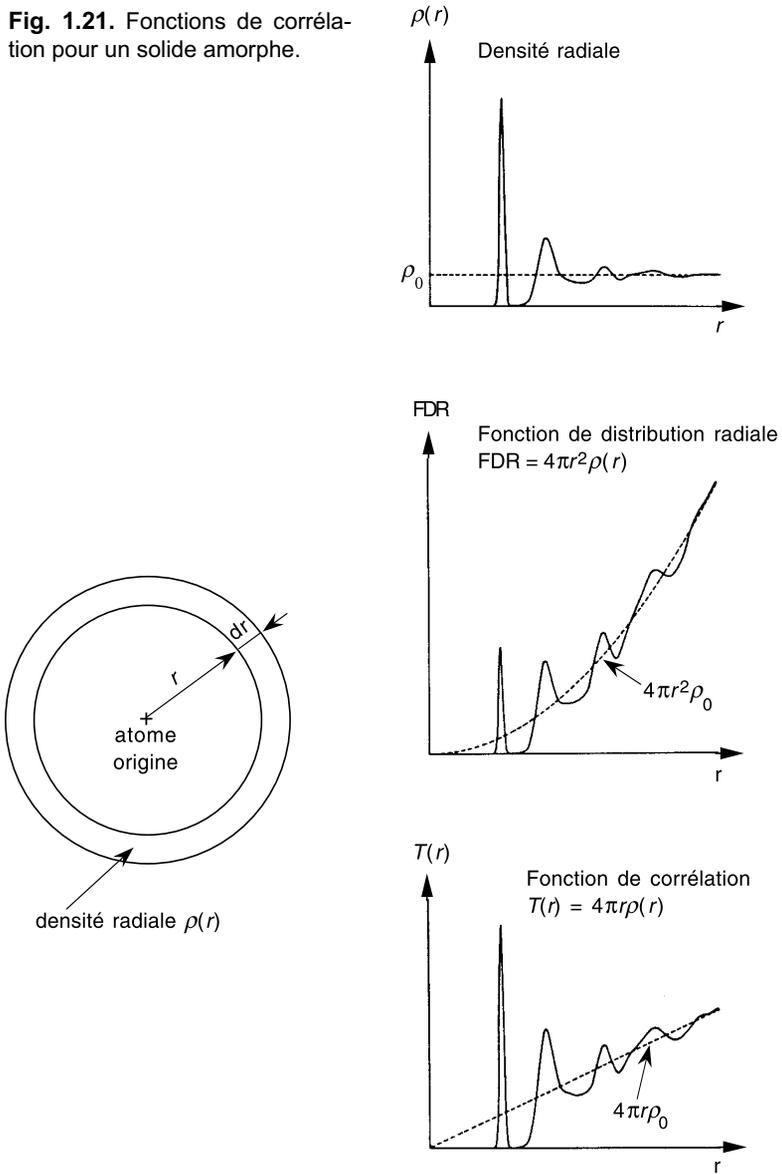
la diffusion neutronique (Fig. 1.20). Les abscisses des premiers pics indiquent les distances entre les atomes voisins. Le tableau 1.IV donne les valeurs des distances moyennes Si—O et O—O obtenues par Wright [30] en suivant cette approche. Lorsqu'on additionne les valeurs des rayons de  $\text{Si}^{4+}$  et de  $\text{O}^{2-}$ , on trouve pour la distance Si—O 1,80 Å. Il est vraisemblable que l'écart par rapport aux valeurs obtenues par diffraction données dans le tableau 1.IV provient de la forme non sphérique du nuage électronique du silicium lorsqu'il est entouré de quatre oxygènes.

L'aire sous le premier pic confirme que la coordinence du silicium est 4. La distance trouvée pour la liaison O—O conduit à un angle O—Si—O égal à  $109,7 \pm 0,6^\circ$  correspondant bien à la géométrie du tétraèdre régulier.

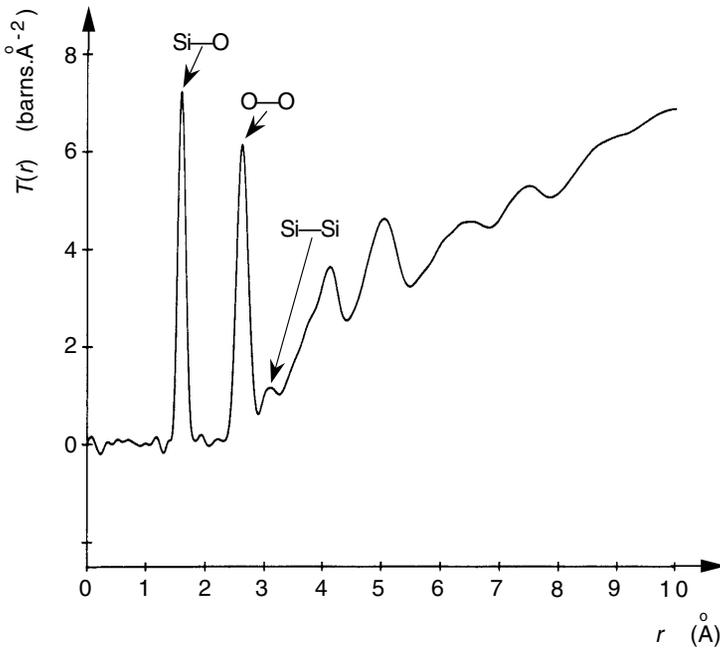
En exploitant leurs résultats de diffraction X, Mozzi et Warren [33] ont calculé que l'angle des liaisons Si—O—Si varie entre  $120$  et  $180^\circ$  avec une probabilité maximale à  $144^\circ$  (Fig. 1.23).

Récemment, une nouvelle méthode d'expérimentation de la diffusion des neutrons a été développée [34]. Elle est fondée sur le fait que le pouvoir

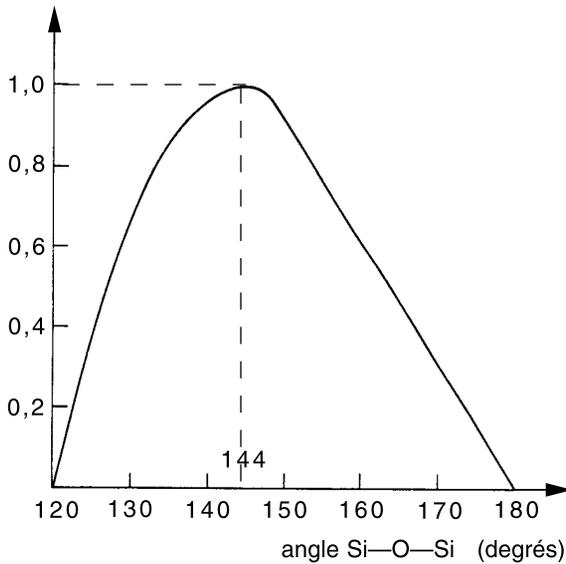
**Fig. 1.21.** Fonctions de corrélation pour un solide amorphe.



d'un atome de diffuser des neutrons varie avec la constitution du noyau de sorte que deux isotopes d'un même élément peuvent provoquer une diffusion très différente. En comparant les fonctions de diffusion neutronique  $I(Q)$  de deux verres de même composition mais dont les rapports isotopiques pour un élément sont différents, on peut obtenir des informations



**Fig. 1.22.** Fonction de corrélation pour la silice vitreuse ; d'après [30].



**Fig. 1.23.** Distribution de la valeur de l'angle des liaisons Si—O—Si dans la silice vitreuse. L'ordonnée est rapportée à la probabilité que l'angle soit 144°. D'après [33].

sur l'environnement atomique de cet élément. La technique de diffusion de neutrons avec substitution isotopique (*neutron-scattering with isotope substitution* ou NSIS) a permis de montrer que dans un verre de silicate la répartition de Ca n'est pas aléatoire et qu'elle est proche de celle du métasilicate cristallisé, notamment en ce qui concerne le nombre de Ca voisins de chaque Ca et de la distance Ca—Ca [35].

## 4.2. Les méthodes spectroscopiques

De nombreuses méthodes spectroscopiques ont été appliquées pour recueillir des informations sur les sites occupés par les divers atomes contenus dans le réseau vitreux. Les résultats obtenus sont interprétés sur la base de modèles qui sont des représentations idéalisées de la structure.

### 4.2.1. Les études dans l'infrarouge

Les verres sont partiellement transparents dans l'infrarouge. Comme le spectre d'absorption dans ce domaine de fréquences dépend principalement des interactions des atomes avec leurs plus proches voisins, la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme complémentaire des études structurales par diffraction X.

Dans la silice vitreuse il a été établi que la bande infrarouge à  $1100\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée à un type de vibration bien défini : l'étirement des liaisons du groupe Si—O—Si [36].

Les méthodes de spectroscopie infrarouge furent, d'autre part, appliquées avec succès pour élucider le mode d'insertion de l'eau dans le réseau vitreux [21].

Dans l'infrarouge lointain, le spectre d'absorption des verres contenant des cations modificateurs se caractérise par une bande d'absorption, autour de  $200\text{ cm}^{-1}$ , dont la fréquence peut être assimilée à la fréquence du mouvement de ces ions [37].

Dans le cas des verres de borates ou de silicates alcalins, la déconvolution de cette bande d'absorption révèle deux pics de fréquence. On en conclut que les sites qui accueillent les ions alcalins sont répartis en deux populations distinctes. La population la plus nombreuse, correspondant au pic le plus élevé, est constituée des sites dans lesquels la densité électronique est forte, ce qui induit une liaison partiellement covalente [37]. Le second pic, de plus basse fréquence, correspond aux sites où la densité électronique est plus faible et où la liaison est de caractère plus ionique. On a proposé d'interpréter ce résultat sur la base du modèle structural à deux réseaux interconnectés de Greaves (voir Sect. 4.2.2).

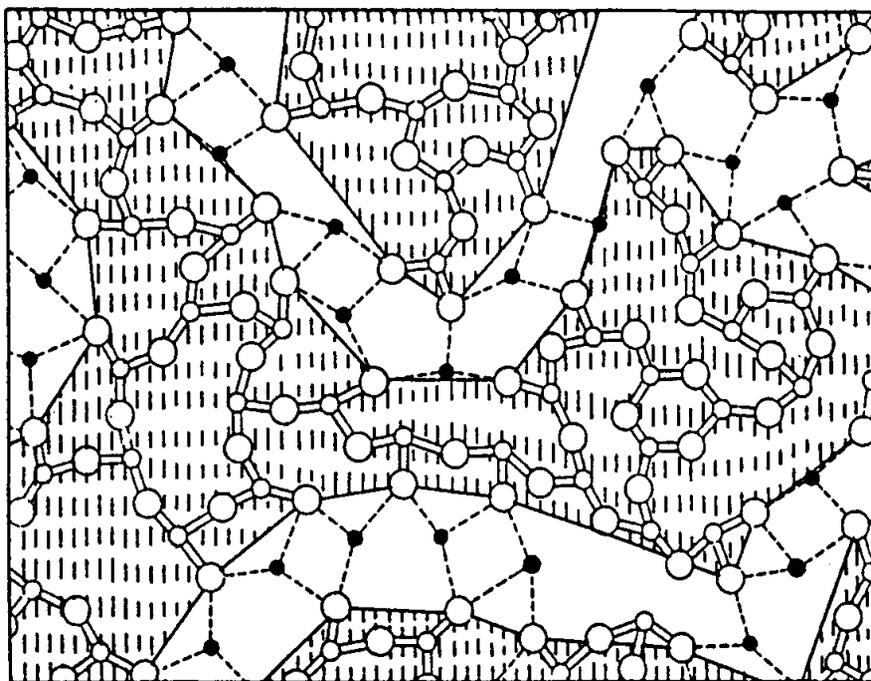
La spectroscopie Raman s'interprète sur la base des échanges d'énergie qui peuvent se produire entre les molécules diffusantes et les quanta d'un faisceau monochromatique incident. Des raies spectrales de faible intensité apparaissent de part et d'autre de la raie excitatrice. Leurs distances à cette dernière renseignent sur les échanges d'énergie mis en jeu [36]. Les sources de lumière laser ont permis récemment un développement très important de cette technique d'analyse .

#### 4.2.2. Absorption des rayons X

Depuis une vingtaine d'années la connaissance de la structure locale des verres a connu des avancées significatives grâce à la possibilité d'étudier, pour chaque espèce d'atome présente, l'absorption des rayons X en fonction de leur longueur d'onde (*X-ray absorption spectroscopy* ou XAS). On dispose en effet actuellement de rayonnements synchrotrons, qui sont des faisceaux intenses de rayons X émis par des électrons portés à très grande vitesse par l'action conjointe de champs magnétiques et électriques. On distingue plusieurs techniques : EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), XANES (*X-ray absorption near edge structure*), AWAXS (*anomalous wide X-ray scattering*). Les observations effectuées sur les verres à l'aide de ces nouvelles méthodes d'investigation ont notamment permis d'observer que les oxygènes qui entourent un cation sont disposés de la même manière que dans les silicates cristallisés. Avec la technique EXAFS on a montré que Na est dans les verres de silicate en coordinence 5 au centre d'un biprisme trigonal alors que dans les verres d'alumino-silicate, le même élément est en coordinence plus élevée (6 à 8). Ca est généralement en coordinence 6 au centre d'un octaèdre. Cet ordre à courte distance a conduit Greaves [38, 39], pionnier des études EXAFS et NSIS, à abandonner le modèle du réseau continu et désordonné (*continuous random network* ou CRN) de Zachariasen et à formuler l'hypothèse de la coexistence de deux réseaux interconnectés, l'un comprenant les cations formateurs, l'autre rassemblant les cations modificateurs. Ce modèle (*modified random network* ou MRN) est schématisé sur la figure 1.24.

#### 4.2.3. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui s'applique aux noyaux atomiques possédant un moment magnétique. Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique fixe et qu'en outre, ils sont soumis à une excitation magnétique périodique, ces noyaux absorbent une énergie électro-magnétique. La courbe de variation de l'absorption selon la fréquence d'excitation est appelée raie de résonance. L'intérêt de la RMN pour les études sur les verres vient de ce que la position et la

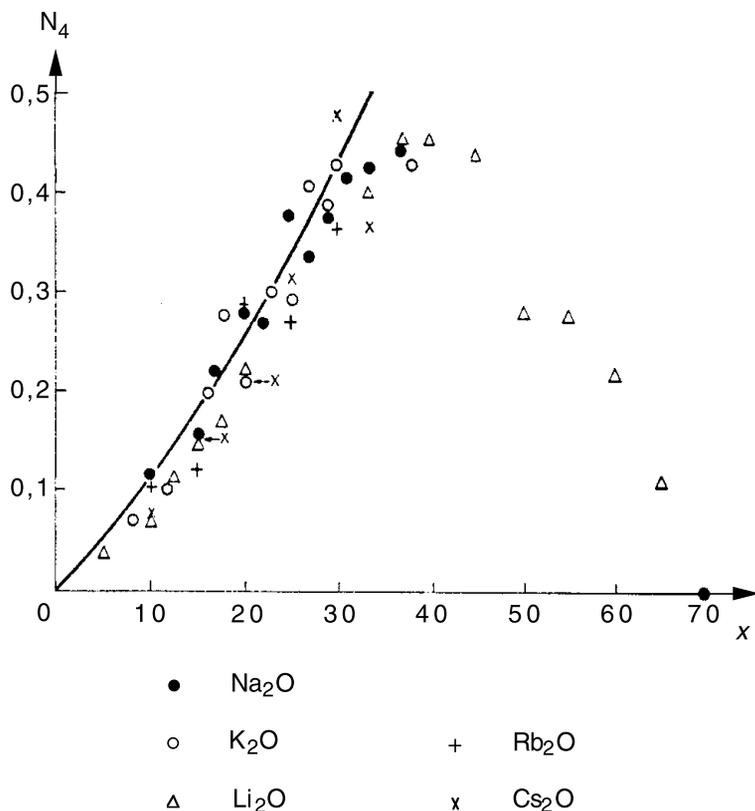


**Fig. 1.24.** Modèle de « réseau aléatoire modifié » pour un verre de silicate. Les zones grisées sont formées de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les cations modificateurs établissent la jonction entre ces domaines. D'après [38].

forme des raies de résonance sont affectées non seulement par la concentration en atomes excités mais aussi par la nature des atomes voisins et la structure des couches électroniques.

Les premières applications de la RMN aux verres ont porté essentiellement sur  $^{11}\text{B}$ , élément relativement abondant et qui présente un moment quadripolaire. Dans leur étude pionnière déjà citée dans la section 3.4, Bray et O'Keefe [27] observèrent, dans des verres de borate, deux résonances distinctes qu'ils attribuèrent respectivement aux bores tri et tétracoordonnés ; ils déduisirent de la comparaison des amplitudes des raies les concentrations des deux espèces (Fig. 1.25).

Plus récemment, le développement d'aimants à champ élevé et de spectromètres à transformée de Fourier, ainsi que l'utilisation de techniques d'affinement des raies de résonance par orientation des moments nucléaires (précession sous l'angle « magique ») ont offert des possibilités d'études portant sur d'autres noyaux comme  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  [40]. C'est ainsi qu'on est parvenu, sur le spectre de  $^{29}\text{Si}$ , à distinguer les réponses des siliciums



**Fig. 1.25.** Variation de la fraction  $N_4$  d'atomes de bore tétracoordonnés dans un verre de borate alcalin en fonction de la teneur  $x$  en oxyde alcalin ; d'après [27].

selon qu'ils sont entourés de 1, 2, 3 ou 4 oxygènes pontants. La figure 1.26 illustre les possibilités de la RMN dans les verres de silicates en montrant comment varient les proportions de ces quatre catégories de Si selon la teneur en alcalin [41].

#### 4.2.4. Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons (XPS), qu'on appelle aussi spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA), est une méthode analytique reposant sur la photoémission. Elle consiste à irradier la surface d'un échantillon par un rayonnement monochromatique de haute énergie (X ou UV), puis à déterminer le spectre des énergies cinétiques  $E_c$  des électrons éjectés par l'action du rayonnement (effet photoélectrique). On en déduit

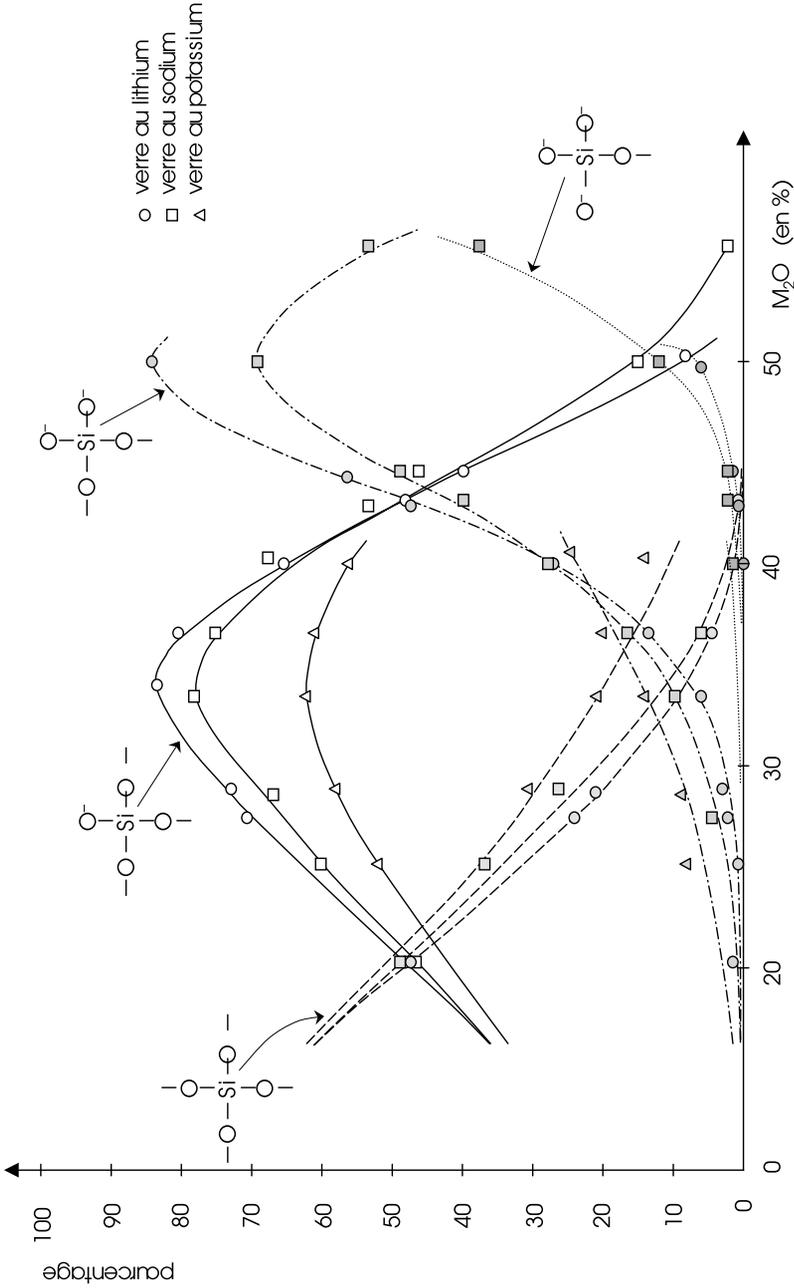


Fig. 1.26. Répartition des quatre catégories de Si dans les verres de silicate alcalin selon le pourcentage moléculaire d'alcalin ; d'après [41].

les énergies de liaisons  $E_l$  des électrons puisque selon l'équation de conservation d'énergie :

$$E_c = hv - E_l$$

où  $hv$  est l'énergie du photon incident.

Le spectre des énergies  $E_l$  est spécifique d'un atome, ce qui permet son identification et son dosage.  $E_l$  dépend non seulement du numéro atomique de l'atome mais aussi de sa structure électronique et de son environnement. Cet effet sur la valeur de  $E_c$  est appelé déplacement chimique.

Par suite de l'absorption de l'énergie des électrons par la matière, l'ESCA est une méthode qui est limitée aux analyses de surface.

Dans les verres, les électrons O1s selon qu'ils sont émis par les oxygènes pontants ou non-pontants peuvent être distingués si la résolution de l'analyseur est suffisante [42].

La figure 1.27 montre les raies spectrales O1s de la silice vitreuse et de verres de silicate de sodium dont les teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  prennent diverses valeurs [43]. On voit que le spectre est constitué de deux raies : la raie de haute énergie de liaison est attribuée aux oxygènes pontants, l'autre raie, dont l'amplitude croît avec la teneur en alcalins, aux oxygènes non-pontants.

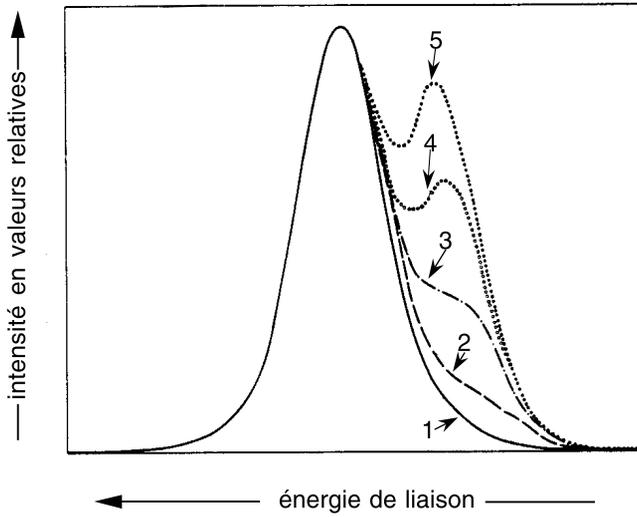
La figure 1.28 montre de même l'évolution de la raie O1s des verres d'alumino-silicates lorsque varie le rapport  $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$  [43].

Il peut être conclu définitivement de ces diverses études que la présence d'un alcalin entraîne toujours création d'un oxygène non-pontant. Cependant il semble que la distribution des oxygènes non-pontants dans le réseau ne soit pas totalement désordonnée [41].

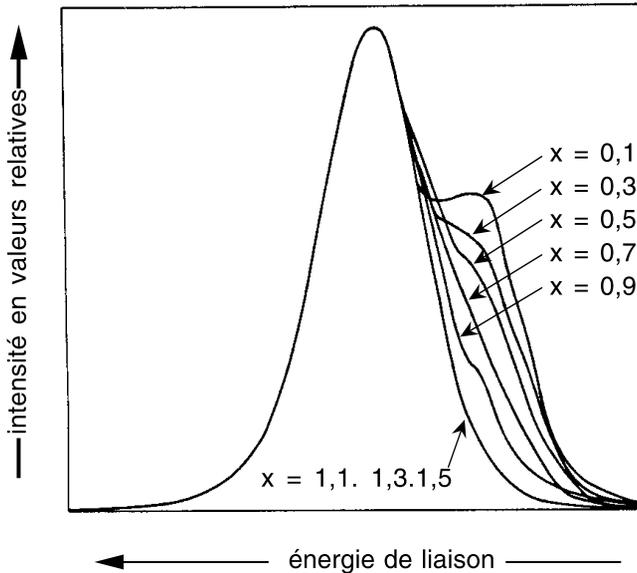
## 5. Caractéristiques de l'état vitreux

Le verre, issu directement du liquide, conserve un grand nombre des propriétés de son précurseur. Son réseau atomique continu et désordonné lui confère à l'échelle macroscopique, comme pour le liquide, une grande **homogénéité** et une totale **isotropie**. Il possède la **transparence** aux rayonnements. En effet, la lumière peut s'y propager librement puisqu'il ne contient aucune solution de continuité, comme les joints de grains, qui la diffuserait ou la réfracterait.

Le réseau vitreux s'accommode de variations du degré de connexion et des angles des liaisons atomiques. Il peut ainsi accepter de larges variations de composition chimique sans règle de stoechiométrie. Le verre joue en quelque sorte, vis-à-vis de chacun de ses constituants, le rôle d'un



**Fig. 1.27.** Spectres O1s de verres de silice et de silicates de sodium ; 1 - silice vitreuse ; 2 - 9 % de Na<sub>2</sub>O en masse ; 3 - 20 % de Na<sub>2</sub>O en masse ; 4 - 30 % de Na<sub>2</sub>O en masse ; 5 - 40 % de Na<sub>2</sub>O en masse. D'après [43].



**Fig. 1.28.** Spectres O1s d'alumino-silicates de sodium (2,5-x) Na<sub>2</sub>O, x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 SiO<sub>2</sub> ; d'après [43].

**solvant.** La composition de chaque verre peut donc être ajustée en fonction des propriétés recherchées.

Au point de vue mécanique, le verre possède, à la température ambiante, le comportement d'un **solide fragile** idéal. Son élasticité est parfaite et sa dureté est appréciable. Dépourvu de dislocations, il est incapable de s'adapter, par fluage plastique, à une concentration de contrainte. En revanche, s'il a conservé l'état de surface sans défaut du liquide précurseur, sa résistance mécanique prend des valeurs extrêmement élevées. Si on élève sa température au-dessus de la transition vitreuse, il perd son élasticité et devient un liquide de moins en moins visqueux.

## 5.1. Propriétés le plus exploitées

Le verre ne possède pas de propriété réellement introuvable dans les autres matières. Son intérêt vient plutôt du fait qu'on parvient à y rassembler des caractéristiques impossibles à réunir en dehors des verres.

Par exemple, la transparence, qui lui assure un monopole pour les vitrages, est une propriété partagée avec les polymères mais ces derniers n'ont pas les résistances suffisantes à la rayure et à la chaleur. En outre, ils sont plus onéreux.

Dans le domaine des fibres comme dans celui des emballages pour liquides, le faible coût du verre l'aide à s'imposer au plan économique, mais c'est avant tout sa thermoplasticité qui lui donne son intérêt.

À côté de la transparence et de la thermoplasticité, quatre autres propriétés jouent un rôle variable selon le domaine d'application : l'inertie chimique, la réfractarité, la résistance mécanique et la résistivité électrique qui impose son emploi comme isolateur. Dans le tableau 1.V, on a tenté d'attribuer un degré d'importance à chacune de ces six caractéristiques du verre pour les applications les plus courantes. La note 3 correspond à une propriété indispensable pour l'application. La note 2 est donnée à une propriété importante dont on tient compte lorsqu'on met au point la composition du verre. La note 1 concerne une propriété utile mais qu'on ne prend pas en considération dans la formulation. La note 0 est attribuée à une propriété sans intérêt pour l'emploi considéré.

L'estime qu'on peut porter à telle ou telle propriété du verre n'est pas immuable. Par exemple l'isolation électrique apportée par le verre dans le cas du vitrage était autrefois plutôt considérée comme un défaut puisqu'elle oblige à appliquer des couches conductrices ou des réseaux chauffants sur les vitrages pour les dégivrer. Mais elle permet aujourd'hui l'emploi des téléphones portables dans les véhicules et est donc devenue une propriété utile. Dans le domaine culinaire le développement du chauffage par micro-ondes a également donné de l'intérêt à cette caractéristique.

**Tableau 1.V.** Propriétés concernées par les principaux domaines d'application des verres.

Propriété Application	Transparence	Inertie chimique	Thermo- plasticité	Réfractarité	Résistance mécanique	Isolant électrique
Vitrage	3	2	2	1	2	1
Emballage	2	2	3	1	2	1
Culinaire	1	2	2	3	1	1
Fibre d'isolation	0	2	3	1	2	0
Fibre de renforcement	2	2	3	1	3	3
Éclairage	3	1	3	3	1	1
Optique et télécommunication	3	1	1	1	1	0
Industrie électrique	0	2	2	1	2	3
Laboratoire	1	3	3	3	1	1
Vitrification des déchets	0	3	2	1	1	0

Rappelons enfin que l'isolation électrique a été à l'origine de l'emploi des fibres de verre de renforcement.

## 5.2. Autres caractéristiques utiles

À l'exception de la silice, les verres contiennent des ions modificateurs qui, à la température ambiante, sont suffisamment peu mobiles pour que les verres soient considérés comme des isolants. Mais par contre à haute température, la **mobilité des cations** devient telle que la conductivité permet le chauffage par effet Joule et l'emploi de la fusion électrique pour l'élaboration du verre.

À la température ambiante, la mobilité ionique quoique réduite est à l'origine de l'utilisation d'électrodes en verre pour la mesure du pH des solutions.

Une troisième application de la mobilité des cations du verre qui sera décrite dans une autre section (Chap. 2, Sect. 5.4.3) concerne la réalisation de feuilles de verre de haute résistance mécanique. On tire parti de cette mobilité en soumettant les feuilles à renforcer à un échange ionique avec un sel fondu, à une température un peu inférieure à  $T_G$ .

Puisque le réseau vitreux peut être l'hôte d'éléments variés notamment des traces de métaux lourds, on cherche actuellement à mettre au point des techniques de vitrification des déchets ménagers. Par ces procédés les éléments dangereux sont noyés dans une matrice vitreuse, le produit obtenu est appelé « vitrifiat ». Les tests d'écotoxicité ont montré que les vitrifiats sont chimiquement assez inertes pour être sans danger utilisés, sous forme de granulats, dans la fabrication de produits manufacturés en béton.

Nous savons que le verre devient au-dessus de  $T_G$  un liquide **métastable**, susceptible de cristalliser. Nous verrons que pour certaines compositions il est possible, par traitement thermique, de transformer un objet en verre en une céramique micro-cristalline grâce à une nucléation homogène.

Pour d'autres compositions enfin, le liquide surfondu présente une séparation de phases que l'on peut exploiter pour aboutir, comme nous le verrons, à un verre microporeux.

### 5.3. Les caractéristiques qui posent problème

Il existe trois caractéristiques qui sont à l'origine de la plupart des problèmes généraux présentés par l'emploi du verre. La plus connue est la fragilité dont nous avons déjà évoqué l'origine et qui se traduit par un manque de fiabilité. Il est très difficile de prévoir quand et comment se produira la rupture d'une pièce de verre sous charge.

La deuxième, moins évidente, est une inertie chimique parfois insuffisante et dont la raison fondamentale est la présence des cations modificateurs. La manifestation la plus connue de cette « faiblesse » est la dégradation des vitraux médiévaux.

La troisième caractéristique qui peut être gênante est la trop grande transparence aux rayonnements. Une feuille de verre ordinaire transmet le visible, mais aussi le proche UV et le proche IR. Son spectre de transmission est voisin du spectre d'émission du soleil. Cette coïncidence est heureuse pour les serres horticoles, mais moins intéressante pour les vitrages automobiles et même pour ceux des habitations.

Les chapitres suivants montreront quelles réponses ont été apportées à ces problèmes selon les applications.

## 1. Masse volumique et dilatabilité

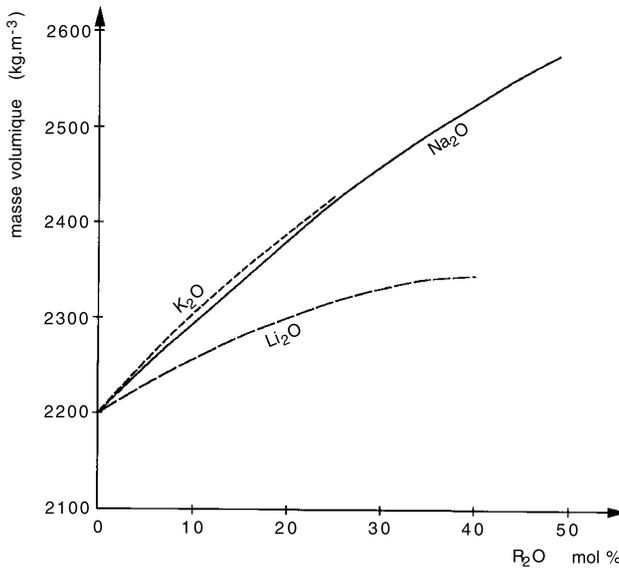
La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour les contrôles de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux.

À partir de la masse volumique  $\rho$  d'une substance, on peut calculer le volume  $V$  occupé par une mole, soit  $V = \frac{M}{\rho}$  où  $M$  est la masse molaire.

Comme l'oxygène est le constituant principal des verres d'oxydes, il est intéressant que  $V$  représente le volume de verre contenant une mole d'oxygène. Il est alors proportionnel au volume de la « maille » du réseau. Si on prend l'exemple de la silice,  $M$  représente alors une demi-mole de  $\text{SiO}_2$  soit 30 g. Comme sa masse volumique est  $2200 \text{ kg.m}^{-3}$ , on obtient (Tab. 2.I)  $13,6 \text{ cm}^3$  pour  $V$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$  ont des volumes molaires voisins de celui de la silice bien que l'un soit moins dense et l'autre plus dense que celle-ci. On évalue la part occupée par les « vides » dans le réseau en comparant  $V$  aux volumes occupés par une mole d'atomes d'oxygène et de silicium : respectivement  $6,9$  et  $1,6 \text{ cm}^3$ .

**Tableau 2.I.** *Masses volumiques et volumes molaires de quelques verres.*

Verre	Masse volumique $\rho$ $\text{kg.m}^{-3}$	Volume molaire $V$ $\text{cm}^3$
$\text{SiO}_2$	2200	13,6
$\text{B}_2\text{O}_3$	1820	12,8
$\text{GeO}_2$	3640	14,4
75 $\text{SiO}_2$ , 15 $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 $\text{CaO}$	2481	13,8



**Fig. 2.1.** Variation de la masse volumique du verre selon les teneurs en oxydes alcalins ; d'après [44].

Lorsqu'on introduit un oxyde alcalin dans le verre de silice [44], on observe un accroissement de la masse volumique (Fig. 2.1). On peut penser que l'ensemble des oxygènes contribuent normalement à l'édification du réseau tandis que le cation se loge dans les espaces vides. Pour vérifier cette hypothèse, on calcule à nouveau le volume contenant une mole d'ions oxygène. Dans un verre constitué d'un mélange d'oxydes  $R_mO_n$  :

$$V = \frac{\sum x_i M_i}{\rho \sum x_i n_i} \quad (2.1)$$

où  $M_i$ ,  $x_i$  et  $n_i$  sont respectivement la masse molaire, la fraction molaire et le nombre d'oxygènes de la molécule du composant  $i$ . En appliquant cette équation aux verres de la figure 2.1, on obtient la figure 2.2. On voit que l'insertion de  $Na_2O$  change peu le volume molaire car, vraisemblablement,  $Na^+$  arrive assez bien à se loger dans les trous du réseau. Par contre les gros ions  $K^+$  provoquent une dilatation et les petits ions  $Li^+$  une contraction [21].

Si dans un verre de silicate de sodium on ajoute un autre oxyde, l'effet sur la masse volumique apparaît sur la figure 2.3. Pour interpréter les résultats, on peut, pour ces verres, calculer  $V$  à l'aide de l'équation (2.1). On obtient alors la figure 2.4. En comparant les figures 2.3 et 2.4, on voit que

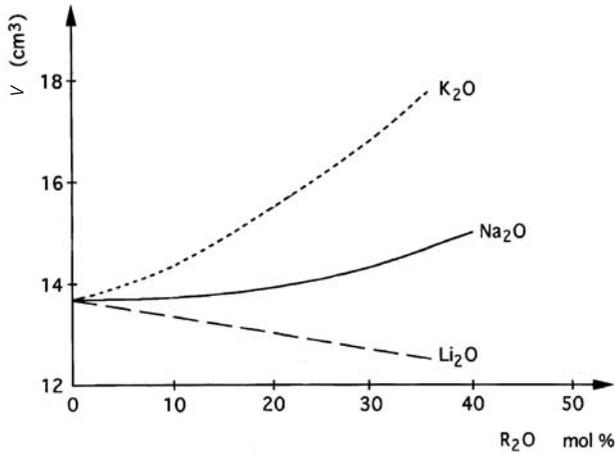


Fig. 2.2. Volume molaire  $V$  de verres de silicates alcalins ; d'après [21].

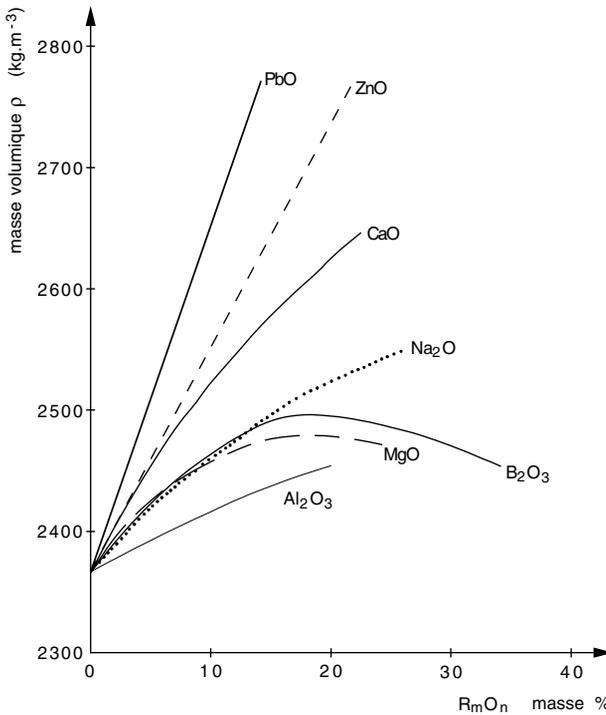
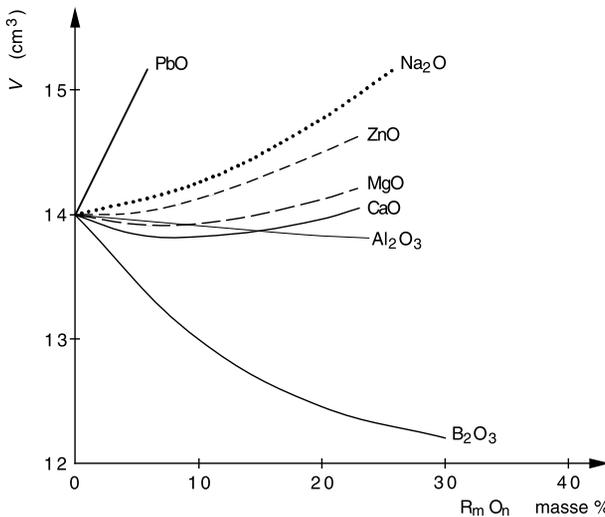


Fig 2.3. Variation de la masse volumique  $\rho$  d'un verre  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  (18–82 masse %) après remplacement de  $\text{SiO}_2$  par un autre oxyde ; d'après [21].



**Fig 2.4.** Volume molaire d'un verre  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  (18–82 masse %) après remplacement de  $\text{SiO}_2$  par un autre oxyde ; d'après [21].

les alcalino-terreux qui remplacent Si font croître la masse volumique en se logeant dans les vides du réseau puisqu'ils modifient peu  $V_m$ . En revanche les gros ions  $\text{Pb}^{2+}$  provoquent une dilatation du réseau.

La contribution de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur  $V_m$  est faible car, en présence d'alcalins, les tétraèdres  $[\text{AlO}_4]$  formés ont des dimensions voisines de celles de  $[\text{SiO}_4]$ .

On voit également que l'introduction de  $\text{B}_2\text{O}_3$  fait décroître le volume molaire. Ceci peut s'expliquer par la petitesse de l'atome de bore (Tab. 1.II). Ainsi  $[\text{BO}_4]$  doit occuper un volume plus réduit que  $[\text{SiO}_4]$  ce qui rend le réseau plus compact. Lorsque la teneur en bore est élevée, les atomes de bore adoptent la coordinence 3, ce qui conduit à un réseau plus lâche et à une réduction de la masse volumique.

Lorsqu'on ajoute des alcalins au verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , on observe, comme pour la silice, un accroissement de la masse volumique (Fig. 2.5). Mais à partir de la variation des volumes molaires, on peut déduire que la présence des alcalins, en provoquant le passage de la coordinence 3 à la coordinence 4 d'une partie des atomes de bore, entraîne une diminution de  $V_m$ . À ce phénomène s'ajoute, sur le réseau, les effets propres à la dimension particulière de chaque type d'ions alcalins : dilatation avec les gros ions  $\text{K}^+$  et contraction avec les petits ions  $\text{Li}^+$ .

L'incertitude relative sur les valeurs des masses volumiques mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède est inférieure à  $0,5 \cdot 10^{-3}$  et peut

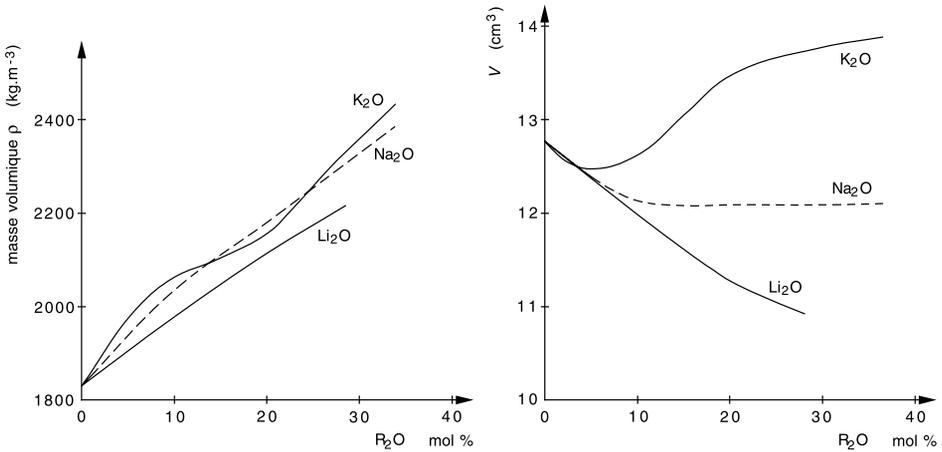


Fig 2.5. Masse volumique et volume molaire des verres de borates alcalins ; d'après [21].

descendre jusqu'à  $5 \cdot 10^{-5}$  s'il s'agit de mesures comparatives. Ces mesures font partie des méthodes de contrôle journalier de production dans les usines verrières.

Une méthode parfois utilisée pour évaluer l'homogénéité chimique d'un verre repose sur la variation de la densité d'un liquide organique avec la température. On commence par broyer l'échantillon de verre et disperser la poudre à la surface du liquide. On chauffe ensuite ce liquide jusqu'à ce que tous les grains soient immergés. Puis on refroidit progressivement. L'écart entre les températures où ont lieu les ascensions respectives du premier et du dernier grain de verre mesure l'écart de densité et permet d'évaluer l'homogénéité de la composition. La même méthode peut être employée pour déterminer les écarts de températures fictives.

Comme tous les corps solides, les verres subissent des variations dimensionnelles avec la température. Les grandeurs habituellement utilisées pour caractériser la dilatabilité thermique d'une substance sont :

– le coefficient de dilatation linéique  $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$ ,

– le coefficient de dilatation volumique  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T}$ ,

où  $l$  et  $v$  sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette.

Par suite de leur isotropie, on a toujours, pour les verres,  $\beta = 3\alpha$ .

La dilatabilité thermique d'un corps est la propriété macroscopique qui prend en compte l'ensemble des changements des distances moyennes entre atomes qui résulte de l'asymétrie de leurs vibrations.

Le verre de silice est constitué d'un assemblage de chaînes aux fortes liaisons Si—O et dont l'absence de périodicité empêche toute interaction. Il en résulte que dans ce solide, les oscillations thermiques sont d'amplitude très limitée et quasiment symétriques par rapport à la position de repos des atomes. Ainsi, la position moyenne de ceux-ci dans le temps est peu affectée quand l'énergie thermique change, c'est-à-dire quand la température varie. On interprète ainsi qualitativement le fait que la dilatabilité de la silice vitreuse est l'une des plus faibles parmi les corps solides connus :  $\alpha = 5.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

En revanche, on peut s'attendre à ce que l'oscillation thermique d'un oxygène non-pontant ne soit pas symétrique par rapport à sa position de repos et que son élongation soit plus grande dans le sens de l'éloignement du silicium que dans celui du rapprochement vers ce petit atome peu déformable. Ainsi, la distance moyenne entre un oxygène non-pontant et le silicium voisin devrait augmenter significativement avec la température. Dans la réalité, on observe effectivement que le coefficient de dilatation du verre s'accroît avec la teneur en modificateurs. Le coefficient linéique de dilatation thermique du verre sodocalcique vaut  $92.10^{-7} \text{ K}^{-1}$  environ.

La dilatation thermique est importante sur le plan pratique. Les borosilicates alcalins qui ont peu d'oxygènes non-pontants ont, de ce fait, un faible coefficient de dilatation. Ceci leur confère une excellente résistance au choc thermique (voir Chap. 5, Sect. 3). D'autre part, puisque la dilatabilité du verre varie beaucoup selon la composition, on a pu réaliser pour l'électrotechnique, par un choix convenable de la composition du verre, des soudures verre-métal grâce auxquelles les contraintes résiduelles sont minimisées.

## 2. Élasticité

Le comportement élastique d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité  $E$  appelé aussi module de Young et par le coefficient de Poisson.

Dans le cas d'une contrainte unidirectionnelle, par exemple une tension, ces grandeurs prennent un sens très simple (Fig. 2.6).  $E$  est le rapport de la contrainte à l'allongement relatif  $\Delta l/l$  :

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

$E$  s'exprime, comme la contrainte, en pascals.

Par suite de l'allongement, la section de l'éprouvette diminue. Le coefficient de Poisson  $\mu$ , nombre sans dimensions, est le rapport de la contraction

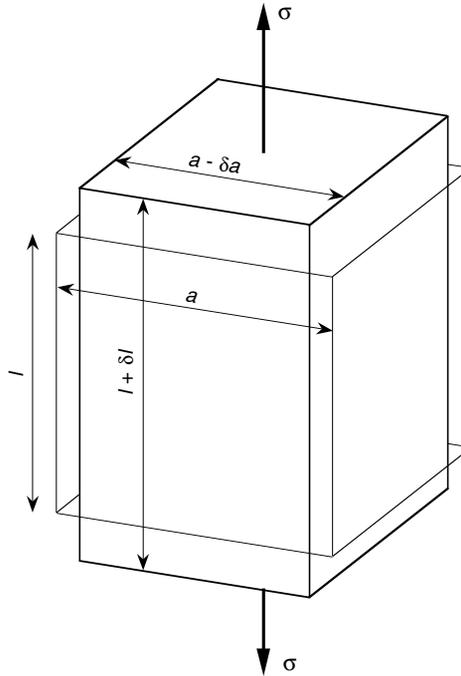


Fig. 2.6. Déformation d'une éprouvette élastique soumise à une traction unidirectionnelle.

relative de la dimension transversale à l'allongement relatif dans le sens de la contrainte :

$$\mu = \frac{\Delta a/a}{\Delta l/l}.$$

Si une éprouvette est soumise à un cisaillement pur, le rapport  $G$  de la contrainte à la déformation est appelé module de Coulomb ou module de glissement.

Enfin, lorsqu'une variation de pression hydrostatique  $\Delta P$  est appliquée, elle entraîne une variation relative de volume  $\varepsilon_v$ . Le rapport  $K = \Delta P/\varepsilon_v$  est appelé module volumique. Son inverse  $\kappa$  est la compressibilité.

Entre ces grandeurs, il existe les relations suivantes :

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)} \quad K = \frac{E}{3(1-2\mu)} \quad \mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad E = \frac{9KG}{3K+G}.$$

Le verre, au-dessous de la température de transition vitreuse, a un comportement de solide élastique et fragile. Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un test de traction ou de flexion, sa déformation est parfaitement

réversible jusqu'à la fracture, laquelle se produit tout à fait inopinément. Le point de départ est le plus souvent sur la surface de l'éprouvette et le plan de fracture est toujours perpendiculaire à la contrainte de tension maximale en ce point. Après fracture, on peut, en rassemblant les fragments de l'éprouvette, retrouver exactement sa forme et ses dimensions initiales. Aucune manifestation de fluage plastique n'est détectable par les moyens d'observation courants.

Les constantes d'élasticité de la silice sont [45]  $E = 72$  GPa,  $K = 37$  GPa,  $G = 30,5$  GPa,  $\mu = 0,17$ .

Les valeurs relativement basses des modules d'élasticité de la silice peuvent s'expliquer par la structure en chaîne du réseau vitreux et par le volume libre important. Sous contrainte de traction, l'allongement microscopique résulte au moins autant de petits changements des angles des liaisons Si—O—Si que de l'étirement des liaisons elles-mêmes. Mallinder et Proctor [46] ont trouvé que le module de Young augmente aux très fortes contraintes et ont établi la relation

$$E = E_0 (1 + 5,75 \varepsilon)$$

où  $E_0$  est une constante et  $\varepsilon$  est l'allongement relatif. Le signe + qui apparaît dans cette expression est surprenant car on s'attendrait plutôt à ce que le module décroisse aux fortes contraintes, comme c'est le cas pour les whiskers métalliques [47]. Ernsberger interprète ce comportement exceptionnel de la silice en supposant que, aux très fortes contraintes, la part de la déformation due à l'alignement des chaînes fermées Si—O—Si se réduit (effet de pantographe) [48].

Lorsque des modificateurs sont introduits dans le réseau, ils en occupent le volume libre, mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions. Il en résulte deux effets antagonistes sur les modules d'élasticité. La figure 2.7 montre les variations du module de Young dans les verres binaires alcalins. On voit qu'à teneur égale le module décroît quand l'intensité de champ (Chap. 1, Sect. 3.3) du cation modificateur diminue.

Si, dans un verre de silicate de sodium, on introduit des cations à forte intensité de champ, le module augmente (Fig. 2.8). De même,  $Al_2O_3$  et  $B_2O_3$  qui réduisent le nombre d'oxygènes non-pontants élèvent la valeur de  $E$ . Livshits *et al.* [50] ont montré que, dans les verres  $25 Na_2O, x Al_2O_3, (75-x) SiO_2$ ,  $E$  passe de 59 à 74 GPa lorsque  $x$  varie de 0 à 25. On observe sur la figure 2.8 que PbO fait décroître le module bien qu'il ait une intensité de champ élevée. Selon Scholze [21], le rôle de PbO est à rapprocher de celui de  $K_2O$  car  $Pb^{2+}$  est comme  $K^+$ , un gros ion fortement polarisable.

Le tableau 2.II donne quelques valeurs du module de Young de verres de compositions diverses ainsi que d'autres substances. On a également indiqué le rapport du module de Young à la masse volumique, quantité utile pour les applications où l'on cherche à concilier raideur et légèreté.

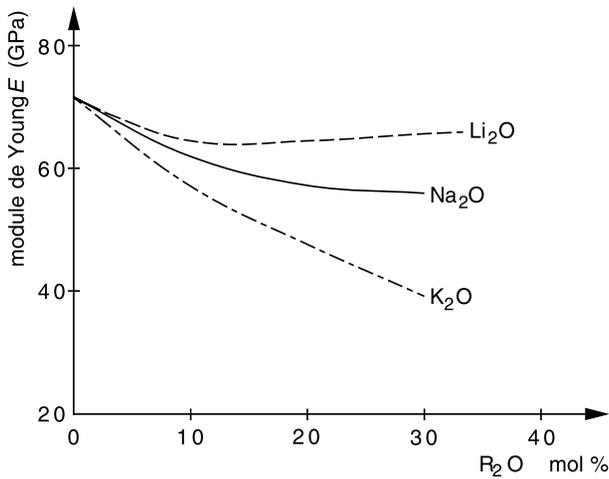


Fig. 2.7. Module de Young de verres de silicates alcalins ; d'après [21].

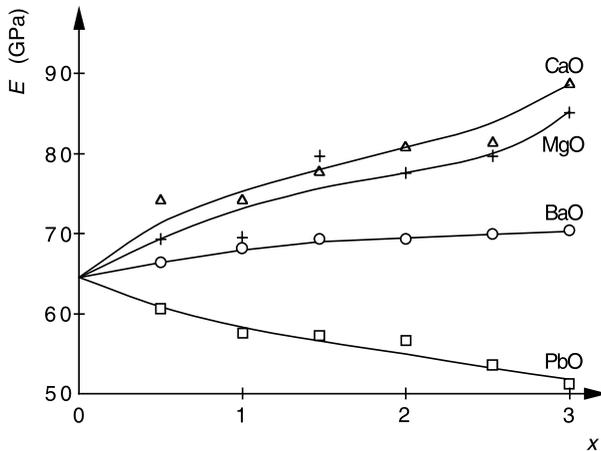


Fig. 2.8. Module de Young  $E$  de verres de composition  $\text{Na}_2\text{O}-x \text{MO}-5 \text{SiO}_2$  ; d'après [49].

Par exemple, les pales d'hélicoptère sont renforcées avec des fibres de verre S pour lequel ce rapport est élevé.

### 3. Comportements inélastiques

Bien que le verre soit considéré comme le prototype des solides élastiques et fragiles, il est possible de mettre en évidence son comportement inélastique dans diverses circonstances.

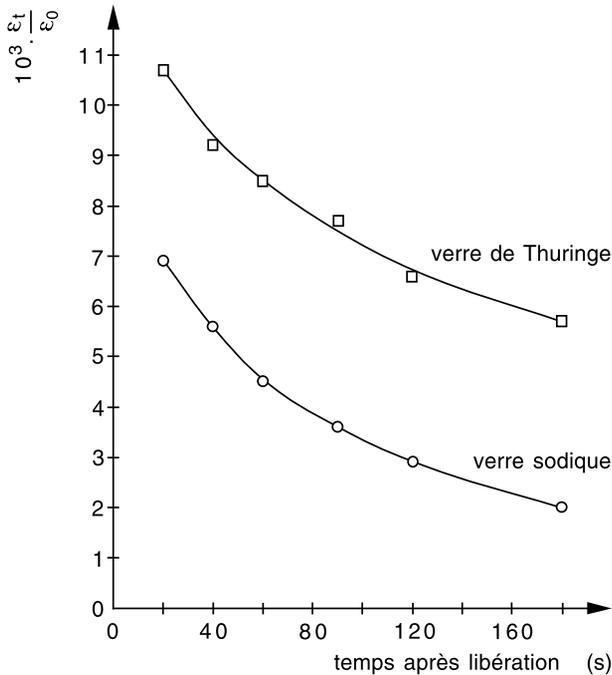
**Tableau 2.II.** *Module de Young E et masse volumique  $\rho$  de diverses substances.*

		$E$ GPa	$\rho$ t.m <sup>-3</sup>	$\frac{E}{\rho}$
Verres	Sodocalcique	66	2,5	26,4
	Borosilicate	68	2,4	28,3
	Verre E	73	2,5	29,2
	Verre S	87	2,6	33,5
	SiO <sub>2</sub>	70	2,2	31,8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	1,82	9,3
	GeO <sub>2</sub>	43	3,64	11,8
Autres substances	Polycarbonate	2,3	1,2	1,9
	Polyméthylmétacrylate	3	1,3	2,5
	Acier	200	7,9	25,3
	Aluminium	70	3,7	25,9
	Granite	50	2,65	18,9
	Béton	30	2,6	11,5
	Fibre de carbone	420	1,9	221,1
	Fibre aramide	135	1,45	93,1
	Diamant	1000	3,5	285,7

### 3.1. Frottement interne

Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un échelon de contrainte, la déformation élastique instantanée est suivie d'une déformation élastique retardée. Pour un verre sodocalcique, l'amplitude de cette « relaxation » élastique est de l'ordre du centième de la déformation instantanée. Le temps nécessaire pour la stabilisation dépend de la température et de la composition du verre. Près de la température ambiante, il est de l'ordre de la dizaine de minutes, dans le cas d'un verre sodocalcique. La figure 2.9 montre le retour à l'équilibre de deux baguettes de verre ayant été soumises à une torsion. Il s'agit d'expériences effectuées il y a plus de 120 ans par des chercheurs allemands [51].

Schématiquement ce comportement inélastique peut être représenté par un ou plusieurs éléments de Kelvin-Voigt (un amortisseur et un ressort en parallèle) en série avec un ressort (Fig. 2.10). Chacun des éléments de Kelvin-Voigt correspond à l'un des temps de relaxation. Le léger retard de déformation se traduit par une petite dissipation d'énergie qu'on

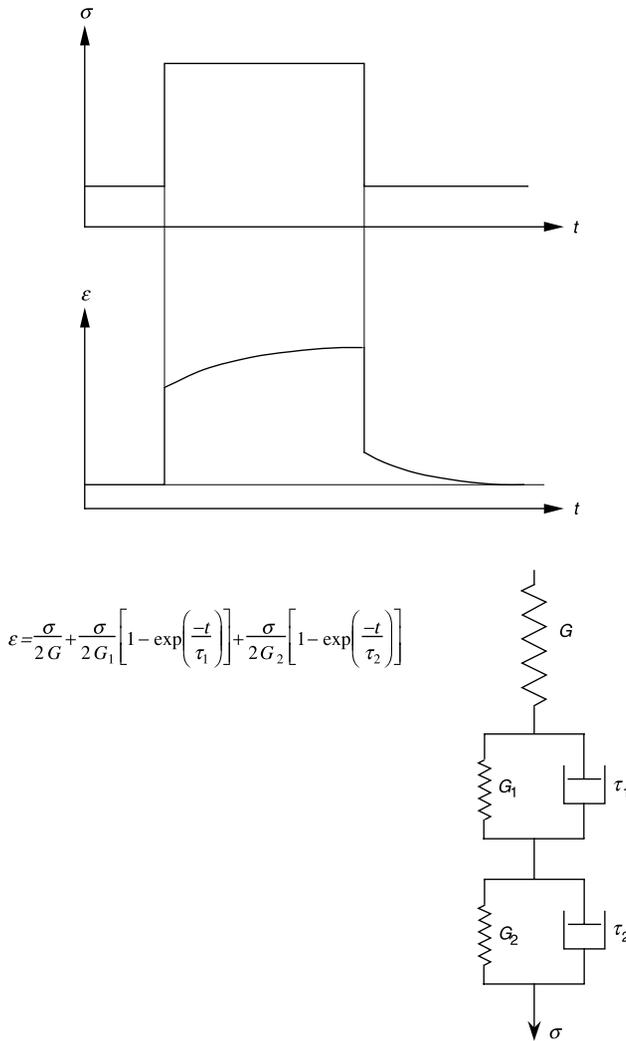


**Fig. 2.9.** Exemples d'élasticité retardée extraits des comptes rendus d'essais de torsion de fibres de verres d'léna vers 1880. Verre de Thuringe : 69,68 %  $\text{SiO}_2$ , 5,87 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7,32 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 15,72 %  $\text{CaO}$ , 2,11 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; verre sodique : 67,5 %  $\text{SiO}_2$ , 14 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7 %  $\text{CaO}$ , 2,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 %  $\text{ZnO}$ , 2 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . D'après [51].

appelle frottement intérieur ou **frottement interne**. La perte d'énergie se mesure par application d'une contrainte cyclique à l'aide d'un pendule de torsion. Si l'éprouvette en vibration est livrée à elle-même dans le vide, la perte d'énergie est mise en évidence par l'amortissement des oscillations. Cet amortissement passe par un maximum lorsque la période des pulsations coïncide avec l'un des temps de relaxation.

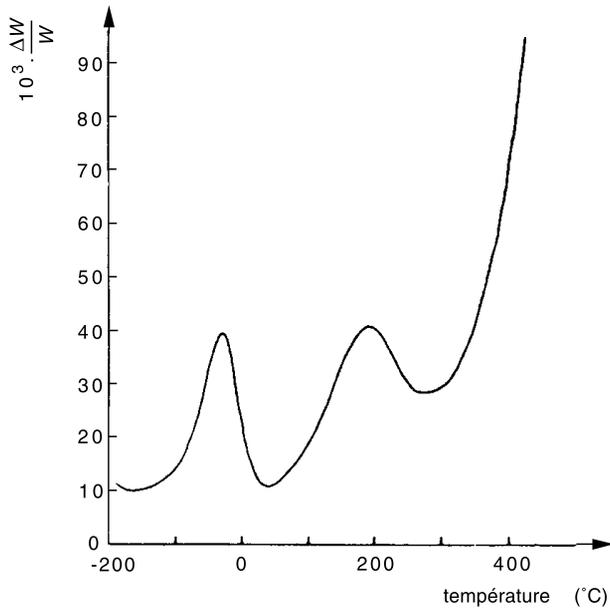
Dans la pratique, il est plus facile de changer la température que la fréquence du pendule, si bien que l'on représente souvent la variation de l'amortissement en fonction de la température, à fréquence fixe.

Dans le cas des verres ne contenant qu'un seul alcalin, on voit apparaître trois pics d'amortissement (Fig. 2.11). Le pic de plus basse température (ou de plus haute fréquence) est dû aux espèces les plus mobiles et est attribué à la diffusion des ions alcalins. En effet, l'énergie d'activation liée à ce pic est comprise entre 60 et 100  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et est voisine de celle de la conductivité électrique qui, comme nous le verrons dans la section correspondante, est due à la diffusion de ces ions [53]. On estime que



**Fig. 2.10.** Schématisation du frottement interne dans un verre.

même à la température ambiante, les ions alcalins effectuent des sauts de site en site dans des directions parfaitement aléatoires. L'effet de la contrainte serait de favoriser les sauts dans la direction de l'extension jusqu'à ce que le champ électrique créé par le déplacement des charges rétablisse l'égalité des flux. L'existence du champ électrique dû à la contrainte a pu être mise en évidence expérimentalement. Dans une lame de verre en flexion, on est en effet parvenu à mesurer la différence de potentiel entre des électrodes appliquées sur ses faces opposées [54].



**Fig. 2.11.** Fraction d'énergie dissipée à chaque cycle de torsion d'une fibre de verre  $3 \text{ SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (fréquence 0,4 Hz); d'après [52].

L'origine du pic intermédiaire est moins simple. Comme il diminue d'amplitude lorsque le verre contient  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et qu'il disparaît lorsque la teneur en Al est égale à celle de l'alcalin, on suppose que ce pic est en relation avec un mouvement des oxygènes non-pontants [55].

Lorsqu'on introduit un second alcalin dans la composition du verre, il apparaît un pic supplémentaire entre les deux premiers. Ce nouveau pic s'amplifie lorsque les teneurs des deux alcalins deviennent comparables et finit par englober les deux autres. Globalement, cela signifie que la relaxation d'un verre mixte est de plus grande amplitude mais s'effectue plus lentement que celle d'un verre à un seul alcalin. On interprète ainsi, à 100 ans de distance, le phénomène mystérieux de l'abaissement du zéro du thermomètre, au cours du temps, lorsque le tube à mercure est réalisé avec un verre mixte (verre de Thuringe, Fig. 2.9). Cet effet a un intérêt historique, car ce fut la première fois qu'on mit en évidence le phénomène d'alcali-mixte.

La figure 2.12 montre l'évolution des pics de frottement interne d'un verre de silicate de lithium, avec l'apparition du pic d'alcali-mixte lorsqu'on remplace progressivement le lithium par du sodium [52]. Les pics d'alcali-mixte et des oxygènes non-pontants ont des énergies d'activation comprises entre 125 et 170  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [52].

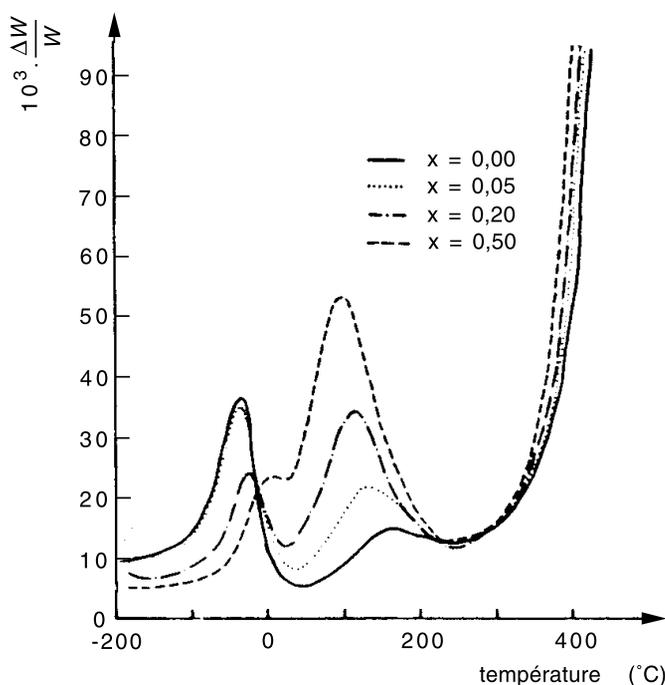
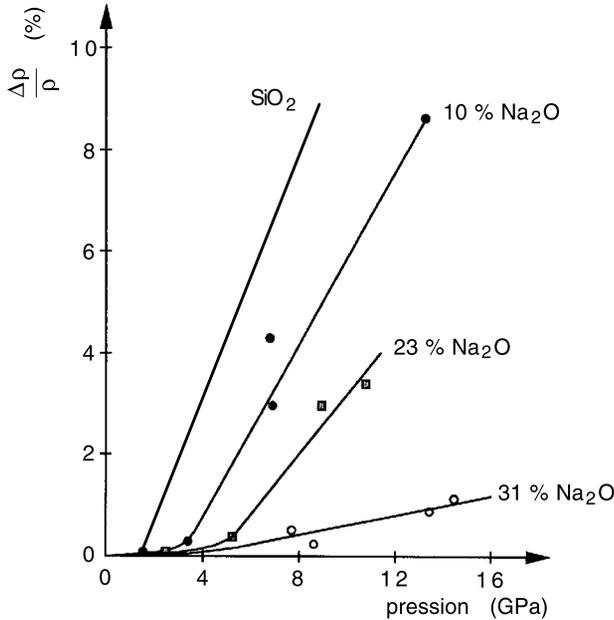


Fig. 2.12. Frottement interne dans un verre  $3\text{SiO}_2$ ,  $(1-x)\text{Li}_2\text{O}$ ,  $x\text{Na}_2\text{O}$  ; d'après [52].

Nous ne nous attarderons pas ici sur le troisième pic de la figure 2.11 qui est celui de haute température et dont l'amplitude est la plus grande. Ce pic a lieu à la température de transition vitreuse. Son énergie d'activation est comprise entre 420 et 500  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il reflète le réarrangement de tout le réseau, qui devient possible lorsque le verre est devenu un liquide visqueux (voir A.5).

### 3.2. Densification

Lorsqu'on applique au verre, à la température ambiante, des pressions supérieures à quelques GPa, une partie de la déformation est conservée après le retour à la pression atmosphérique. À partir d'un certain seuil de pression, le verre « cède » sans se rompre. Les vides du réseau vitreux se réduisent par un meilleur remplissage avec les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Seifert *et al.* [56] ont mis en évidence, par une étude du spectre Raman, que la densification de la silice vitreuse est associée à une décroissance de l'angle moyen Si—O—Si, sans changement des distances entre les atomes voisins.



**Fig. 2.13.** Influence de la pression uniaxiale sur la densification de la silice et de verres de silicate de sodium ; d'après [59].

Susman *et al.* [57] ont obtenu, en appliquant une pression de 16 GPa, un accroissement de 20 % de la densité de la silice, ce qui égale celle du quartz. La densification, à pression égale, a tendance à diminuer quand le verre contient des alcalins, probablement parce qu'il y a moins de volume libre.

Mackenzie [58] a montré en outre que la densification du verre est sensiblement facilitée si la pression appliquée n'est pas purement hydrostatique mais contient une part de cisaillement. La figure 2.13 montre les résultats obtenus en compression uniaxiale pour la silice et les verres de silicate de sodium [59].

Selon Uhlmann [60], si on élève la température ou la pression, la densification est toujours augmentée. Selon Mackenzie [58], l'énergie d'activation de la densification est bien plus faible que celle qui est associée à la viscosité et est de l'ordre de quelques kcal.mol<sup>-1</sup>. Enfin, la recouvrance partielle du volume initial est observée à la suite de traitements thermiques, même à des températures bien inférieures à  $T_G$  [61]. Ces phénomènes peuvent être interprétés sur la base du comportement viscoélastique du verre (voir A.5).

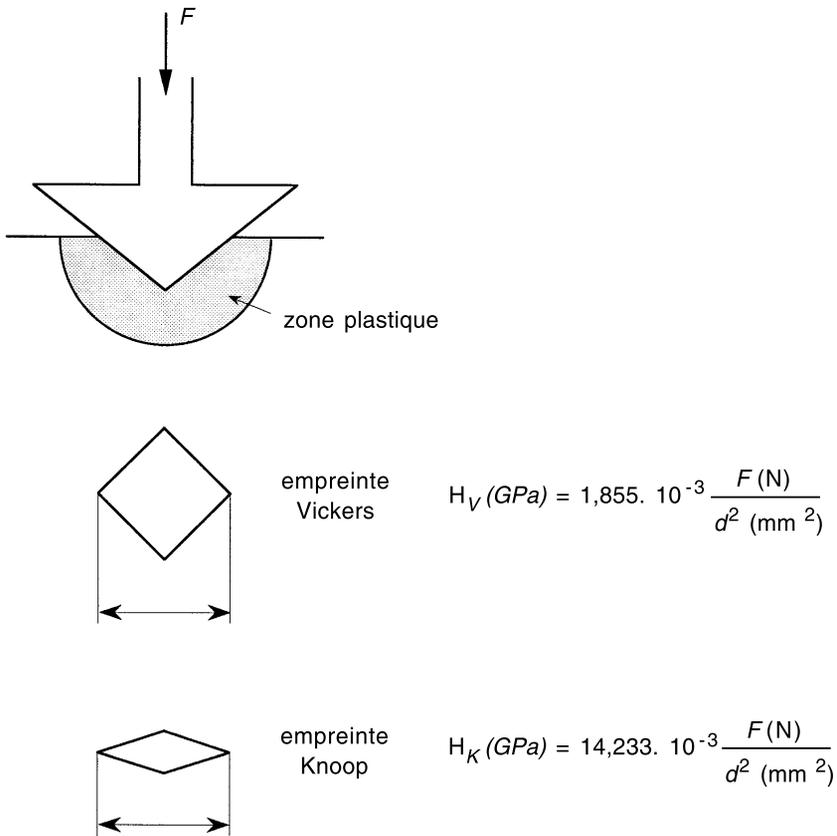


Fig. 2.14. Formes des empreintes provoquées par les tests de dureté Vickers et Knoop.

### 3.3. Indentation

La résistance d'un corps solide à la formation d'une empreinte par pression d'un objet de nature différente est appelée **dureté**. L'essai de dureté, facile à pratiquer, est couramment appliqué aux verres. On utilise le plus souvent un pénétrateur en diamant ayant la forme d'une pyramide et la dureté conventionnelle est la grandeur  $H = F/S$  où  $F$  est la charge appliquée sur le diamant et  $S$  est la surface latérale de l'empreinte. Dans le cas de la dureté « Vickers »,  $H_V$ , le pénétrateur est une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées est de  $136^\circ$ . Dans le cas de la dureté Knoop,  $H_K$ , la base du pénétrateur est un losange très aplati (Fig. 2.14). La valeur de la dureté pour un verre donné dépend de la forme

**Tableau 2.III.** Dureté Vickers de quelques verres et autres substances ; les données à 77 K sont d'après [63].

Matériau	Dureté (GPa)	
Aluminium	0,15	
Cuivre	0,15	
Métacrylate de méthyle	0,22	
Fer	1,5	
Acier cimenté	9	
Carbure de tungstène	24	
Verres :	à 300 K	à 77 K
Silice	7,0	20,3
Aluminosilicate	5,9	
Borosilicate	5,8	
Sodocalcique	5,5	11,2
Silicate de plomb	4,5	

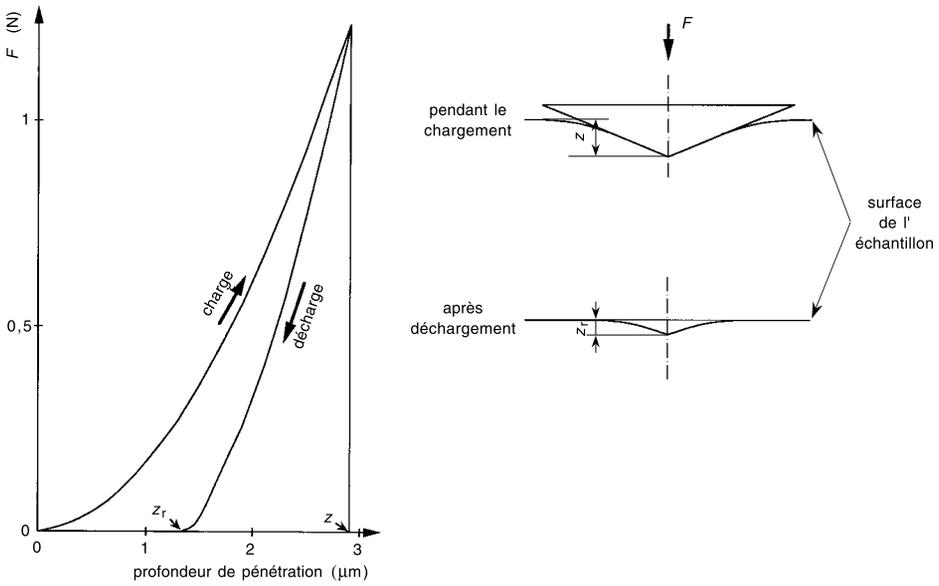
du pénétrateur, de la durée du chargement, de l'environnement et aussi de l'ordre de grandeur de la charge. Le tableau 2.III donne des valeurs typiques pour la dureté Vickers de verres et de quelques autres matériaux, lorsque la charge est d'environ 40 N.

On pourrait penser, en première approximation, que  $H$  est assimilable à la pression à partir de laquelle l'échantillon se déforme plastiquement. Mais en réalité, l'interprétation n'est pas aussi immédiate dans le cas d'une substance très élastique comme le verre et dont la matière s'enfonce sous le pénétrateur au lieu d'être refoulée sur les bords. La figure 2.15 montre la réponse d'un verre au cours d'un essai de dureté Vickers. Durant le chargement, la déformation est la somme de la déformation recouvrable et de la déformation résiduelle qui, en termes d'enfoncement, sont à peu près égales. Au cours de la décharge, la déformation élastique s'efface. La surface de contact lorsque la charge maximale  $F$  est appliquée n'est donc pas égale à  $S$ . En outre, au cours de la charge, la surface de l'échantillon, déformée élastiquement, s'écarte de celle du pénétrateur au bord de l'empreinte (Fig. 2.15).

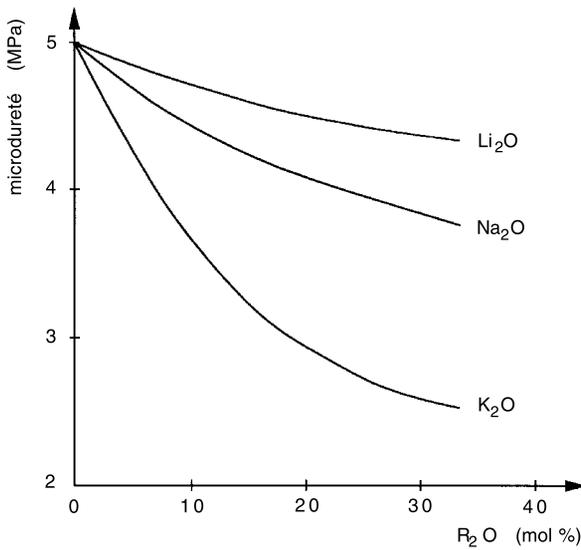
Kennedy *et al.* [62] ont observé que l'introduction d'alcalins abaisse la dureté de la silice (Fig. 2.16).

Le tableau 2.III montre que pour les verres courants, la dureté ne varie pas énormément. Mais l'examen de l'éprouvette sous l'empreinte permet de mettre en évidence deux sortes de comportement correspondant à deux types de verre [64].

La première catégorie comprend la silice, ainsi que les verres qui contiennent une faible proportion de modificateurs. Ces verres s'adaptent au



**Fig. 2.15.** Réponse d'un verre au cours d'un test d'indentation Vickers. L'enfoncement  $z$  du pénétrateur au cours de la charge est plus grand que la profondeur  $z_r$  de la déformation résiduelle.



**Fig. 2.16.** Dureté Knoop de verres de silicates alcalins ; d'après [62].

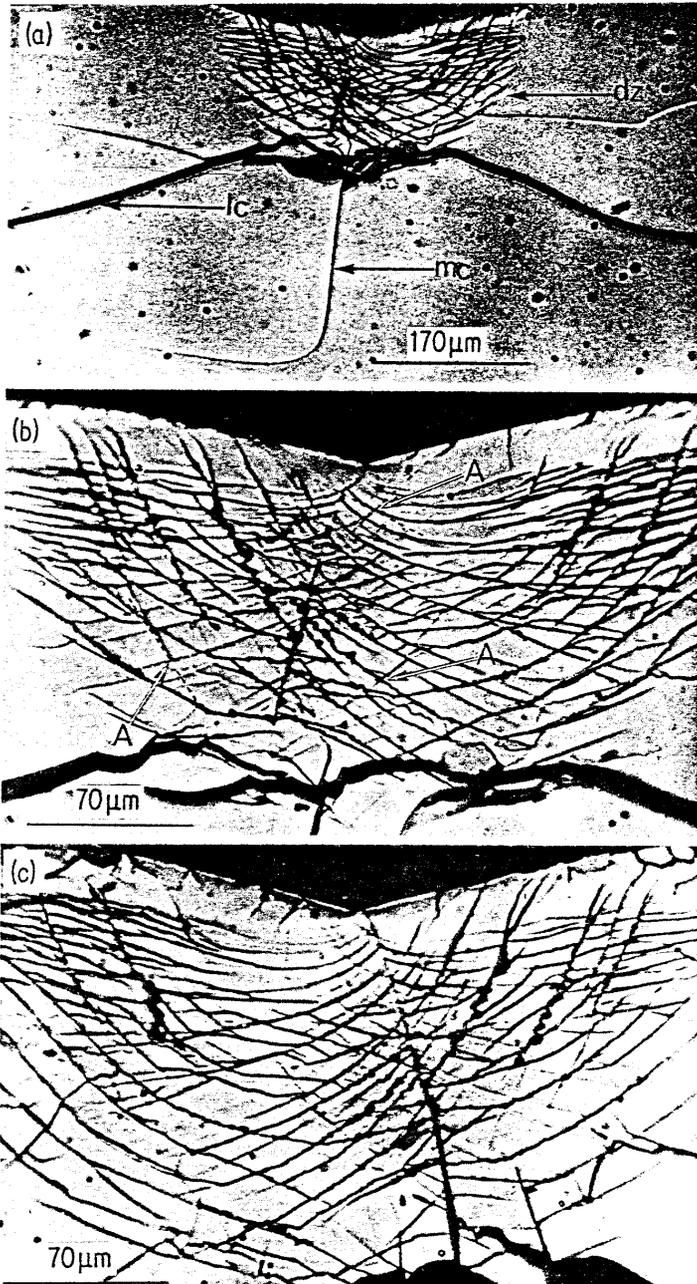
déplacement du pénétrateur par une déformation élastique et, dans une petite zone localisée sous l’empreinte, par une déformation inélastique qui paraît être essentiellement une densification, sans rupture des liaisons Si—O, comme celle observée lors des essais de compression évoqués dans la section précédente. Cette densification a été mise en évidence par Ernsberger [65] qui observa un accroissement de l’indice de réfraction sous l’empreinte.

La seconde catégorie comprend les verres riches en modificateurs, comme les verres sodocalciques. On observe encore, dans ces verres, une déformation élastique et une déformation inélastique (Fig. 2.17), mais il apparaît que cette dernière est la résultante de deux mécanismes, d’importance variable selon la composition, une densification et un phénomène de fluage inhomogène [66]. Ernsberger [67] a suggéré que le réseau de ce type de verres peut être considéré comme un ensemble de petits îlots de silice aux interfaces desquels se répartissent les modificateurs. Des glissements par cisaillement pourraient s’effectuer préférentiellement par des chemins empruntant les frontières de ces îlots. Cette hypothèse de micro-domaines peut être rapprochée du modèle structural de verre de silicate proposé plus récemment par Greaves [38, 39] à partir des examens EXAFS (voir Chap. 1, Sect. 4.2.2).

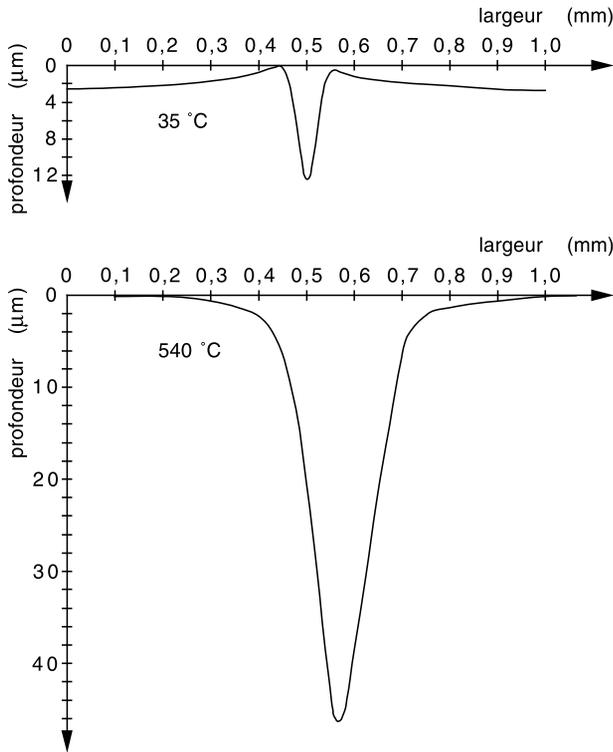
Dans le cas d’un verre sodocalcique, un système de « failles » orientées selon les trajectoires de cisaillement maximum peut être observé sur une coupe transversale de la zone indentée (Fig. 2.17). Ces zones, qui rappellent les failles géologiques, sont des surfaces de glissement sans épaisseur, le long desquelles les atomes reconstituent leurs liaisons, au moins partiellement, après leur déplacement relatif. On peut voir sur la figure 2.17 que l’angle que font entre elles les lignes de glissement n’est pas de  $90^\circ$ . Selon Cheng et Finnie [68], c’est l’indication d’une densification, dans la direction du chargement, qui est de l’ordre de plusieurs pour cent. À l’intersection des lignes, on observe des « nœuds » qui mettent en évidence les déplacements locaux au cours de l’indentation. L’accumulation de matière provoquée par ces déplacements engendre, dans la zone qui entoure l’empreinte, de très fortes contraintes d’extension circumférentielles, ce qui provoque des microfissures radiales qu’on observe sur la figure 2.17.

La dureté des verres contenant des modificateurs repose sur un mécanisme complexe. À la température ambiante, le phénomène prépondérant semble être le fluage par cisaillement. En revanche, à la température de l’azote liquide [63] c’est la densification qui paraît être la cause principale. À  $T_G$  [69], le verre semble « enfoncé », ce qui est inattendu (Fig. 2.18).

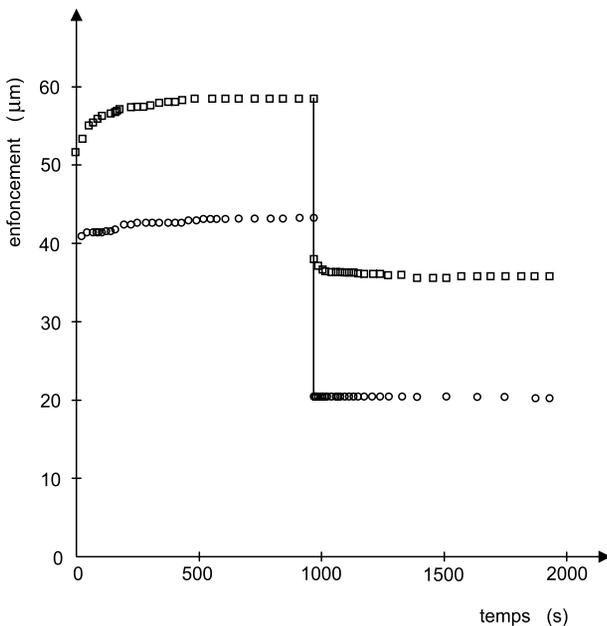
Toujours dans le cas des verres contenant des modificateurs, on observe expérimentalement, à la température ambiante, un accroissement de l’enfoncement du pénétrateur avec la durée de la charge (Fig. 2.19).



**Fig. 2.17.** Dommages produits dans un verre sodocalcique par une indentation Vickers. On note sous l'empreinte un réseau dense de surfaces de glissement ; d'après [66].



**Fig. 2.18.** Profils de la surface d'un verre sodocalcique après indentation Vickers (100 N) à 35 °C, le verre semble plutôt « refoulé » alors qu'à 540 °C, il est plutôt « enfoncé » ; d'après [69].



**Fig. 2.19.** Variation de l'enfoncement du pénétrateur au cours de la charge (19 kg) et après déchargement dans le verre  $\text{Na}_2\text{O}, 3 \text{SiO}_2$ , à la température ambiante. ○○ Sans eau ; □□ Avec 8,8 % d'eau. D'après [70].

Ce phénomène est accentué si le verre a été préalablement hydraté ou si l'indentation a lieu dans une atmosphère humide [70, 71, 74]. On interprète ces résultats si on suppose que, lorsque la contrainte atteint une valeur limite qu'on peut appeler le seuil de fluage, la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  a une très forte influence sur la viscosité apparente  $\eta$  (Fig. 2.20) :

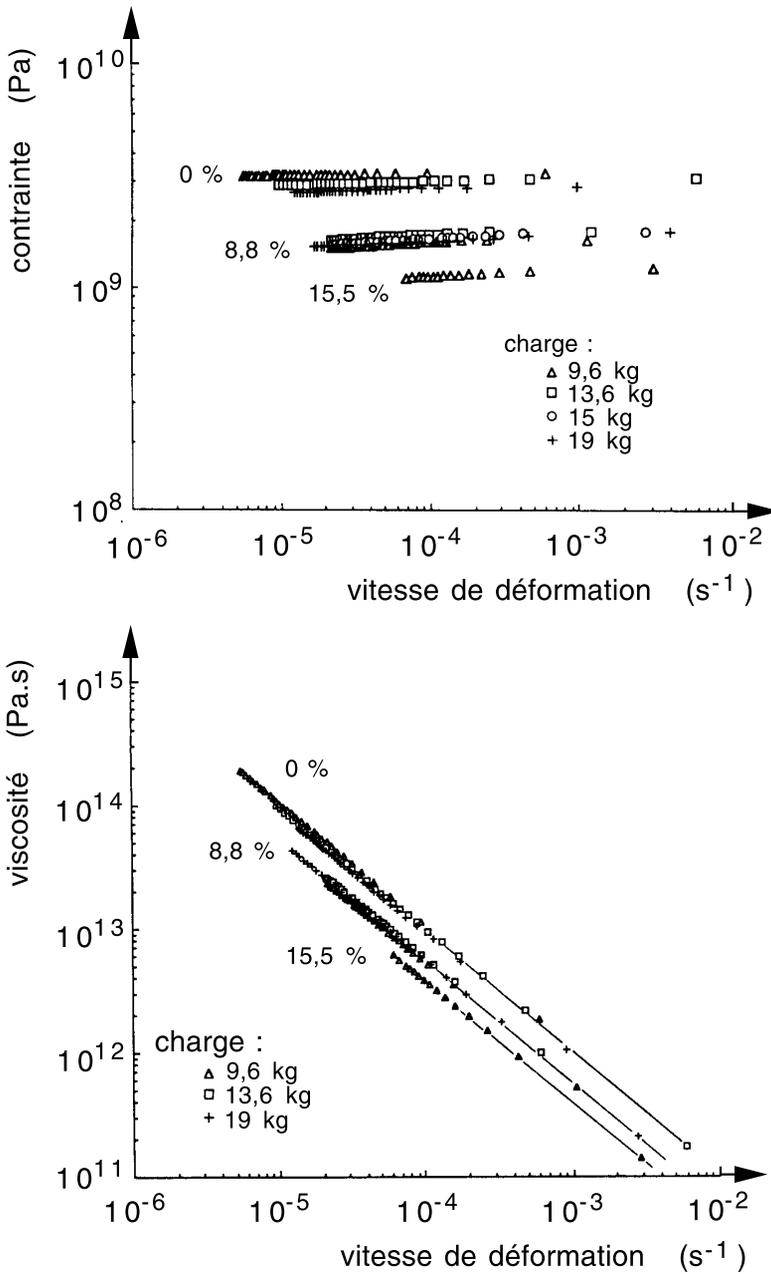
$$\eta = k\dot{\epsilon}^{-n} \quad \text{avec } k \approx 10^9 \text{ Pa et } n \approx 1.$$

Ce comportement visqueux non newtonien, proche d'un comportement plastique, est associé, à l'échelle microscopique, au fluage inhomogène : les oxygènes non-pontants affaiblissent localement le réseau vitreux. On suppose que les lignes de glissement qu'on observe sous l'empreinte dans des verres contenant des modificateurs (Fig. 2.17) suivent des trajectoires le long desquelles les concentrations de ces modificateurs sont particulièrement élevées. Lorsque le verre est hydraté (Fig. 2.20), la proportion de liaisons Si—O rompues augmente. Le seuil de fluage est abaissé et la dureté diminue. La réduction de la viscosité en présence d'eau permet d'expliquer le rôle de ce liquide dans les opérations de polissage.

Le seuil de fluage, que l'on déduit de la valeur de l'enfoncement du pénétrateur quand l'équilibre est atteint, devrait, selon les hypothèses de Marsh [73], être très proche de la valeur de la contrainte de rupture en traction, dans le même environnement. Sans que l'on sache précisément relier les deux grandeurs, on ne peut qu'être frappé par le faible écart qui existe entre leurs valeurs expérimentales : 2,9 GPa pour la résistance à la traction (voir Tab. A6.I), 3,0 GPa pour la contrainte de fluage [70], dans le cas d'un verre sodocalcique à la température ambiante.

### 3.4. Viscoélasticité

Dans le domaine de transition, qui couvre une plage de températures d'une cinquantaine de degrés, on observe le passage progressif de l'état de liquide visqueux (liquide de Newton) à celui de solide élastique (solide de Hooke). Dans cet intervalle de températures, la réponse du verre aux sollicitations mécaniques est une fonction du temps. On dit qu'il est « **viscoélastique** ». On ne peut plus caractériser son comportement par une seule grandeur (module de Young ou viscosité). Mais puisque c'est dans ce domaine qu'ont lieu des opérations technologiques essentielles (recuisson, trempes thermiques, renforcement par échange ionique...), il a été nécessaire d'effectuer de nombreuses expériences de sollicitations élémentaires (fluage et relaxation) pour en déduire des valeurs de paramètres exploitables par les industriels. Lorsqu'une pièce de verre de forme complexe subit une trempes thermique, elle est le siège de contraintes tridimensionnelles. Pour analyser ce système, on le décompose en contraintes de cisaillement et contraintes hydrostatiques. Il importe par conséquent de déterminer les fonctions de relaxation de ces deux types de contraintes.



**Fig. 2.20.** Détermination de la contrainte appliquée  $\sigma$  et de la viscosité apparente  $\eta$  en fonction de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  dans le cas de verres  $\text{Na}_2\text{O}, 3 \text{SiO}_2$  contenant divers teneurs pondérales en eau, à la température ambiante ; d'après [70].

L'annexe A.5 résume les approches classiques pour caractériser le comportement du verre et rassemble les données numériques concernant les principales grandeurs physiques utiles aux praticiens.

## 4. Viscosité du liquide précurseur

La viscosité du liquide précurseur est associée à des valeurs particulières au fur et à mesure que se développent les étapes technologiques successives, par exemple 10 Pa.s pour la fusion et l'affinage,  $10^3$  Pa.s pour le formage,  $10^{12}$  Pa.s pour la recuisson. Puisqu'il est plus facile, au cours d'un processus industriel, de repérer une température que de mesurer une viscosité, on détermine au préalable, en laboratoire, pour chaque composition verrière, des **points fixes**. Il s'agit des températures prises par le liquide lorsque sa viscosité passe par des valeurs standards, typiques de chaque étape du processus (Tab. 2.IV).

**Tableau 2.IV.** Points fixes de viscosité.

Points Fixes	$\log \eta$ ( $\eta$ en Pa.s)	Opération technique
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Cueillage, moulage, étirage, laminage, soudure
Température de ramollissement	6,65	Soufflage (Littleton)
Température de ramollissement dilatométrique (point R)	$\approx 10$	Sortie de moule
Annealing point	12	Début de recuisson
Point S (transition vitreuse)	$\approx 12$	
Strain point	13,5	Fin de recuisson
Point I	$\approx 15$	

La viscosité du liquide couvre environ 14 décades. Sa mesure s'effectue par des méthodes qui varient selon le domaine concerné (Tab. 2.V).

Pour les viscosités inférieures à  $10^4$  Pa.s, on applique le plus souvent la méthode classique de Searles qui repose sur un dispositif constitué de deux cylindres coaxiaux en platine rhodié, de rayons  $r$  et  $R$ . Le liquide remplit l'espace entre les deux cylindres. On mesure le couple  $M$  qu'il faut

**Tableau 2.V.** Domaines d'application des principales méthodes de mesure de la viscosité des liquides précurseurs des verres.

Méthode	Domaine de viscosité en Pa.s
Cylindres coaxiaux	$\eta < 10^4$
Chute d'une bille	$\eta < 10^4$
Vitesse d'allongement d'une baguette	$10^5 < \eta < 10^{14}$
Plateaux parallèles	$10^5 < \eta < 10^{14}$
Flexion d'une barre prismatique	$10^9 < \eta$

appliquer à l'un des cylindres pour qu'il soit animé d'une vitesse angulaire  $\omega$  par rapport à l'autre [22, 75]. Si le cylindre intérieur a une longueur  $l$ , la viscosité  $\eta$  est donnée par l'équation :

$$\eta = \frac{1}{4\pi l} \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right] \frac{M}{\omega} \quad (2.2)$$

Toujours pour déterminer les basses viscosités, on mesure parfois la vitesse de chute  $v$  d'une bille de platine dans le liquide. Si l'on connaît la densité  $\rho$  du liquide, on obtient la viscosité  $\eta$  par l'équation :

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

où  $\rho_s$  est la densité du platine,  $r$  le rayon de la bille et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Dans la pratique, on ne peut pas mesurer la viscosité du liquide dans le domaine de température situé juste au-dessous de la température de liquidus, où il cristallise (Fig. 1.4). Mais, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 1, section 2.1, lorsque la température est suffisamment basse, la viscosité finit par dépasser  $10^5$  Pa.s, alors la vitesse de cristallisation devient très petite et la mesure de viscosité est à nouveau possible. Le point fixe de ce domaine est la **température de ramollissement** ou point de Littleton. C'est la température à laquelle un fil de verre de diamètre 0,7 mm environ et de longueur 23,5 cm s'allonge, par son propre poids et malgré la tension superficielle, à la vitesse de 1 mm.min<sup>-1</sup>. La viscosité correspondante vaut  $10^{6,65}$  Pa.s. Pour les viscosités plus élevées, on leste un fil de longueur  $l$  et on mesure sa vitesse d'allongement sous la contrainte d'extension  $\sigma$ . On en tire [76] :

$$\eta = \frac{\sigma}{3} \frac{l}{d \dot{\epsilon}}$$

Lorsque la viscosité est plus grande que  $10^5$  Pa.s, la méthode la plus employée est celle de l'allongement du fil [22]. Le four dans lequel se trouve le fil est chauffé à 5 °C par minute et l'on mesure, à l'aide d'un

viseur ou d'un transducteur, la vitesse de déplacement de l'extrémité du fil. Pour la détermination des deux points fixes nécessaires à la conduite de la recuisson, l'« *annealing point* » et le « *strain point* », le fil est chargé de 500 g. L'annealing point et le strain point correspondent aux viscosités  $10^{12}$  et  $10^{13.5}$  Pa.s. Ce sont respectivement les températures auxquelles le fil s'allonge de  $51 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  et de  $1,6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le temps de relaxation d'une contrainte uniaxiale, qui vaut  $3\eta/E$  est de l'ordre de la minute pour l'annealing point et de l'ordre de l'heure pour le strain point.

Pour les viscosités supérieures à  $10^{14}$  Pa.s, la méthode précédente n'est plus guère applicable car les risques de casse du fil sont trop importants.

Une autre méthode couvrant la gamme  $10^5$ - $10^{14}$  Pa.s consiste à comprimer uniaxialement un échantillon cylindrique de volume  $V$  et de hauteur  $h$  entre deux plateaux parallèles et à mesurer la vitesse d'écrasement  $dh/dt$  sous la charge verticale  $F$  [77, 78]. On peut supposer qu'il y a glissement latéral parfait si, par exemple, la surface de contact est en graphite ou s'il y a une fine feuille intercalaire en platine entre le verre et les plateaux. Dans cette hypothèse, la viscosité s'obtient par l'équation :

$$\eta = \frac{-F}{dh/dt} \frac{h^2}{3V}$$

Dans cette méthode, les échantillons qu'on utilise doivent avoir un rapport d'aspect hauteur/diamètre qui augmente avec la viscosité.

Pour les viscosités supérieures à  $10^9$  Pa.s, on utilise fréquemment un échantillon qui a la forme d'une barre prismatique. Il repose sur deux appuis et est chargé transversalement en son milieu [79]. Pour déterminer la viscosité on tient compte de ce que la relation entre la viscosité et la vitesse d'affaissement d'une barre visqueuse est formellement la même que celle qui existe entre le module d'élasticité et la flèche d'une barre de même géométrie en flexion trois points [80].

Comme il existe entre la cinétique de relaxation structurale et la viscosité une relation étroite (voir A.2), on peut tirer de l'examen de la courbe de dilatation thermique des indications utiles pour la viscosité. La figure 2.21 fait apparaître, pour un verre sodocalcique courant, trois températures, les points *S*, *R* et *I*. Le point *S* est la température où se produit le changement du coefficient de dilatation d'un échantillon préalablement recuit. Il s'identifie avec la température de transition vitreuse. La viscosité correspondante est voisine de  $10^{12}$  Pa.s. Le point *R*, ou point de ramollissement dilatométrique, indique la température à laquelle le poussoir en contact avec l'échantillon s'enfonce dans ce dernier. Il correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{10}$  Pa.s. Le point *I* correspond à un infléchissement de la courbe de dilatation d'un échantillon trempé. C'est la température pour laquelle les réarrangements les plus rapides de la structure s'effectuent à la même vitesse que la montée en température. La viscosité

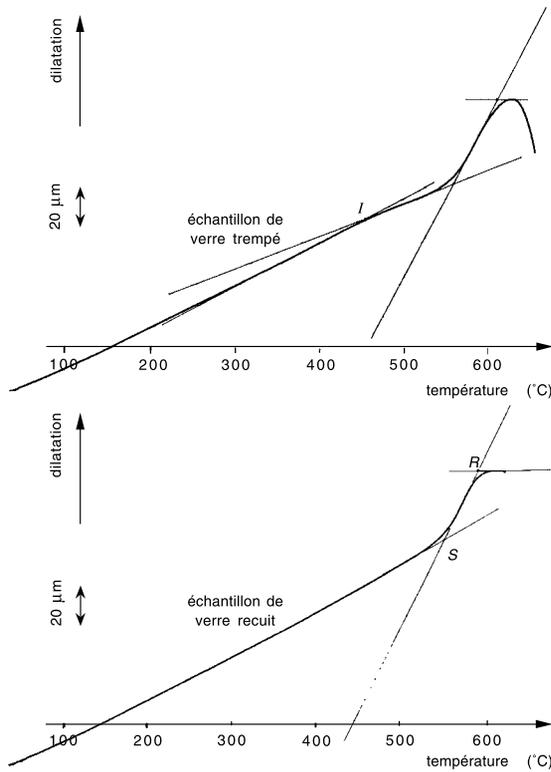
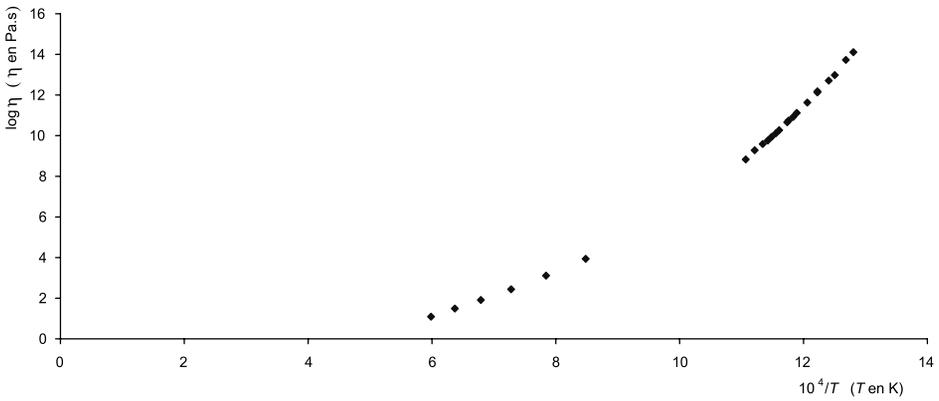


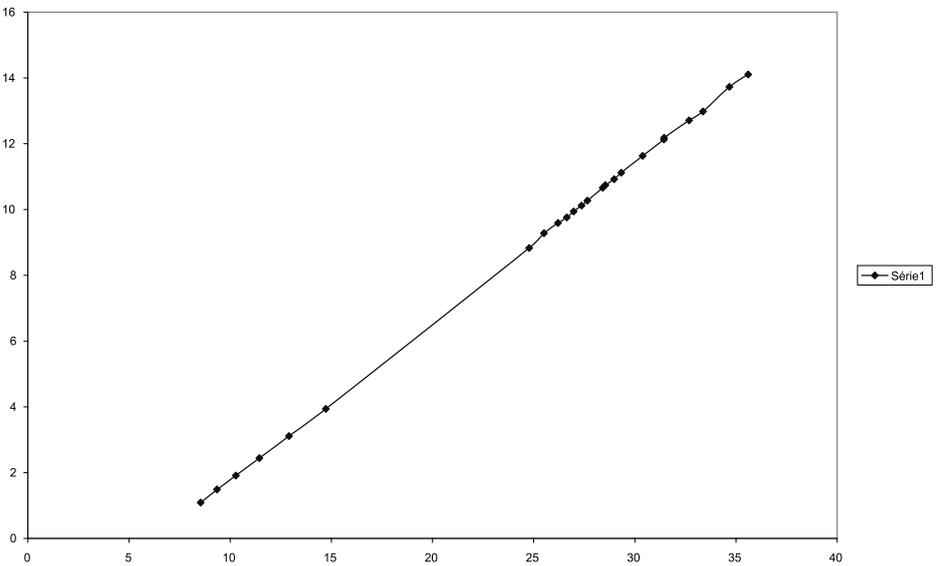
Fig. 2.21. Dilatation thermique d'un verre sodocalcique.

correspondante est de l'ordre de  $10^{15}$  Pa.s. On peut admettre que cette valeur représente la limite supérieure des viscosités mesurables.

Tirée de données expérimentales [81], la figure 2.22 montre la variation de la viscosité  $\eta$  d'un liquide précurseur d'un verre sodocalcique en fonction de l'inverse de la température absolue. À basse température, les mesures ont été effectuées par compression uniaxiale [78]. À haute température, c'est la méthode des cylindres coaxiaux qui a été utilisée. Entre  $10^4$  et  $10^8$  Pa.s, les mesures ne sont pas possibles à cause de la cristallisation. On peut voir que la viscosité n'obéit pas à une loi arrhéniennne. Toutefois, si on choisit, pour chaque liquide, une température convenable  $T_0$ , on constate que la courbe qui représente  $\log \eta$  en fonction de  $(T-T_0)^{-1}$  est, avec une bonne approximation, une droite. La figure 2.23 montre l'exemple du même liquide que celui de la figure 2.22, en prenant  $T_0 = 500$  K.



**Fig. 2.22.** Influence de la température sur la viscosité du liquide précurseur d'un verre sodocalcique ; d'après [81].



**Fig. 2.23.** Application de la relation VFT aux données expérimentales de la figure 2.21.

La relation empirique

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2.3)$$

est appelée équation de Vogel-Fulcher-Tammann ou, plus simplement, la relation VFT.  $A$  et  $B$  sont des constantes vis-à-vis de la température mais

qui varient suivant les liquides. L'intérêt de l'équation (2.3) est de donner une expression simple et précise de la viscosité en fonction de la température, à partir d'un nombre limité de valeurs expérimentales.

Le comportement non arrhénien de la viscosité a reçu une interprétation satisfaisante à partir d'un modèle proposé par Adam et Gibbs (voir A.2) qui repose sur deux hypothèses :

1. Les réarrangements moléculaires incessants qui ont lieu au sein du liquide sont pour une large part responsables de sa fluidité. Il y a proportionnalité entre la viscosité et le temps moyen de relaxation  $\tau$  de la structure :

$$\eta = K \tau$$

la constante  $K$  est de l'ordre du GPa dans les silicates.

2. Lorsque le liquide subit une variation d'enthalpie, la relaxation structurale est constituée par l'ensemble des mouvements moléculaires que cette variation d'enthalpie a déclenchés. Ces mouvements sont des réarrangements coordonnés entre eux, à l'intérieur de domaines autonomes caractérisés par leur taille, c'est-à-dire par leur nombre  $z$  de molécules. Cette taille augmente lorsque la température s'abaisse. Adam et Gibbs supposent que la hauteur de la barrière énergétique qui s'oppose au réarrangement est proportionnelle à  $z$ .

À partir de ces hypothèses, et en appliquant un raisonnement de mécanique statistique, Adam et Gibbs parviennent aux conclusions quantitatives suivantes :

1. Le temps nécessaire pour que le processus de relaxation moléculaire ait lieu — le temps de relaxation  $\tau$  — est une fonction exponentielle de  $z/T$ . Puisque  $z$  est fonction de  $T$ , il en résulte que  $\tau$  n'est pas une simple fonction arrhénienne. Lorsque  $z$  est de l'ordre de grandeur du nombre de molécules de l'échantillon, la relaxation prend un temps infini et le liquide est figé.

2. À chaque température, la taille  $z$  des domaines où s'effectuent les réarrangements coopératifs, est inversement proportionnelle à l'entropie configurationnelle molaire  $S_c$ .

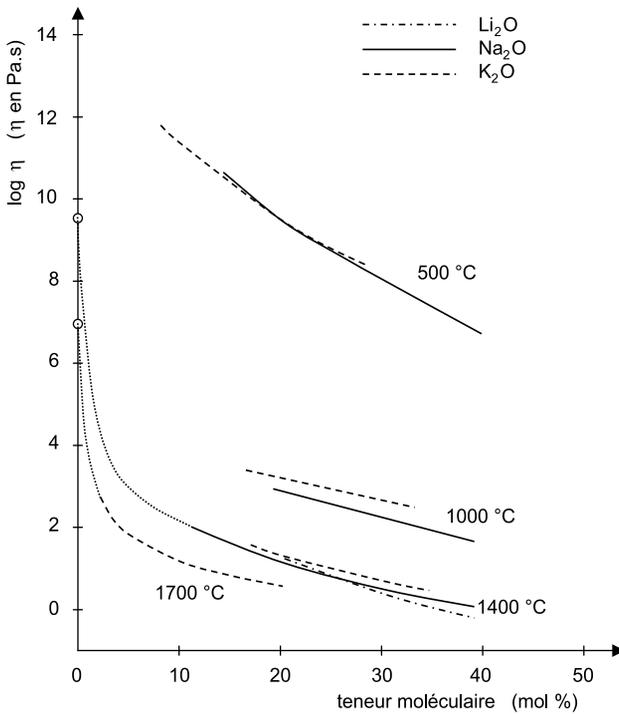
Le modèle d'Adam et Gibbs conduit ainsi à l'équation

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{B'}{TS_c} \quad (2.4)$$

où  $\eta_0$  et  $B'$  sont des constantes.

Les variations de  $S_c$  en fonction de la température sont accessibles à l'expérience par des mesures calorimétriques. On a en effet

$$S_c(T) = S_c(T_G) + \int_{T_G}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$



**Fig. 2.24.** Influence de la teneur moléculaire en oxyde alcalin sur la viscosité de silicates binaires, à diverses températures ; d'après [21].

où  $\Delta C_p$  est la différence entre la chaleur molaire du liquide et celle du verre, à pression constante. On l'appelle souvent chaleur molaire configurationnelle.

La vérification expérimentale de la validité de l'équation (2.4) a pu être effectuée par Richet lorsque la détermination expérimentale complète de  $S_c$  est réalisable (voir A.2). Pour que cela soit possible, il est nécessaire que le liquide, lorsqu'il cristallise, donne naissance à des cristaux de même composition. Dans le cas général, l'entropie résiduelle  $S_c(T_c)$  n'est pas mesurable directement.

Néanmoins le modèle d'Adam et Gibbs apporte une interprétation au comportement non arrhénien : plus la chaleur molaire configurationnelle est grande, plus la courbure des diagrammes  $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est marquée (Figs. A2.15 et A2.16).

La figure 2.24, tirée de l'ouvrage de Scholze [21], montre l'influence de la teneur en oxyde alcalin sur la viscosité de silicates binaires, à diverses températures. On voit que, lorsque les teneurs sont exprimées moléculairement, lithium, sodium et potassium ont des effets similaires. D'autre

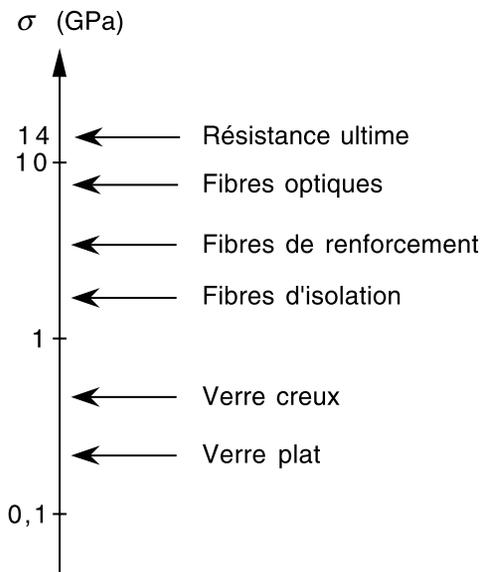


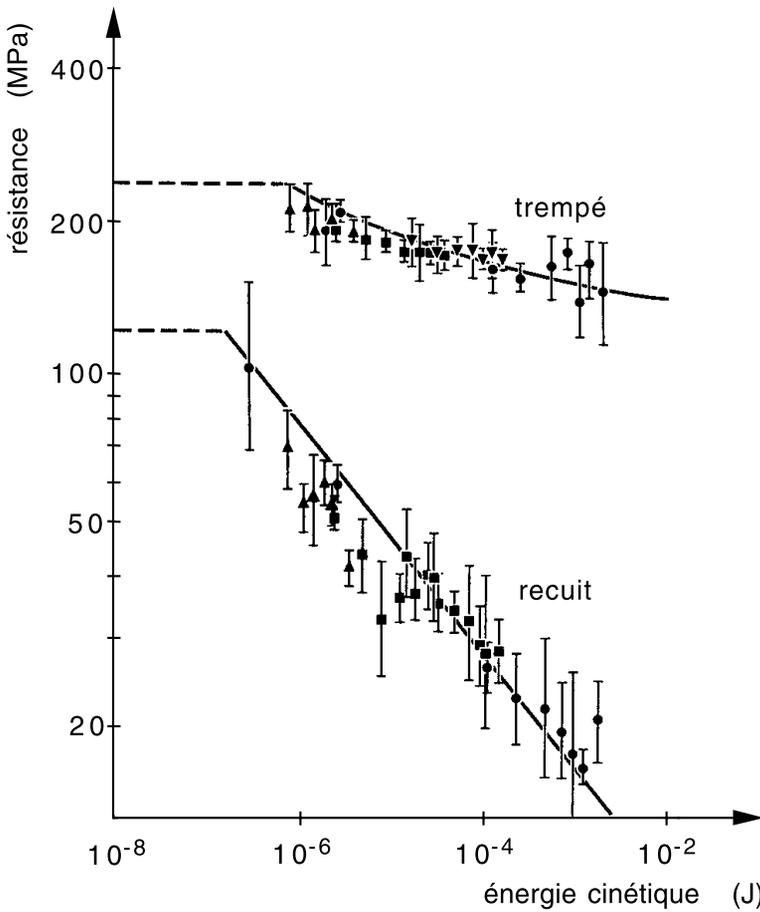
Fig. 2.25. Résistance pratique des objets en verre.

part, on note que les variations de composition ont le plus d'effet lorsque les teneurs en alcalin sont inférieures à 10 %.

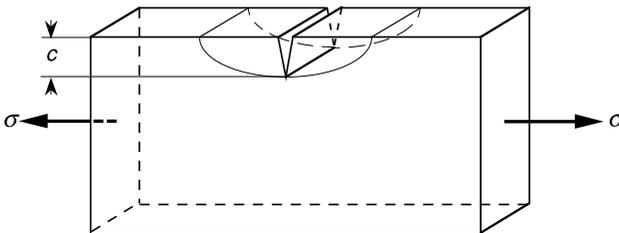
## 5. Résistance mécanique des objets en verre

La résistance mécanique des objets en verre est très dispersée ; elle couvre plus de deux décades (Fig. 2.25). Elle est principalement déterminée par l'état de la surface de l'objet, c'est-à-dire par les dommages qu'a subis cette surface, au cours de son histoire, par suite du contact avec des corps durs. La figure 2.26 montre la chute de la résistance mécanique du verre après qu'il ait subi l'impact de particules de carbure de silicium.

En 1920, Griffith [83] a pensé que ces dommages peuvent être assimilés à des microfissures. Il a établi un critère pour la rupture d'une pièce de verre préalablement fissurée en supposant que la fissure se développe si l'énergie élastique libérée par sa progression est au moins égale à l'énergie qu'il faut fournir pour créer les nouvelles surfaces. Afin de parvenir à l'expression mathématique du critère de Griffith nous nous limitons ici à l'exemple très simple d'une plaque mince soumise à une traction unidirectionnelle  $\sigma$  et dont la fissure est une entaille de faible profondeur  $c$  mais s'étendant sur toute l'épaisseur de la plaque (Fig. 2.27). On peut montrer que la présence de l'entaille a pour effet de relâcher, autour d'elle, la contrainte dans un domaine couvrant une aire



**Fig. 2.26.** Influence de projections de particules de carbure de silicium sur la résistance du verre sodocalcique ; d'après [82].



**Fig. 2.27.** Représentation schématique d'une plaque entaillée soumise à un test de traction, pour l'établissement du critère de Griffith (le domaine soulagé par la présence de la fissure est délimité par un trait fin).

égale à  $\pi c^2$  ce qui représente, par unité d'épaisseur, une énergie libérée valant  $\pi c^2 \frac{\sigma^2}{2E}$ , tandis que l'énergie de surface due à la présence de la fissure et ramenée à l'unité d'épaisseur vaut  $2\gamma c$ , où  $\gamma$  est l'énergie spécifique de la surface de fracture.

Par conséquent, le critère de Griffith s'écrit

$$\frac{d}{dc} \left( \pi c^2 \frac{\sigma^2}{2E} \right) \geq \frac{d}{dc} (2\gamma c).$$

La contrainte  $\sigma_c$  juste suffisante pour faire allonger la fissure est donc telle que

$$\sigma_c \sqrt{\pi c} = \sqrt{2E\gamma}. \quad (2.5)$$

Griffith vérifia, en pratiquant des entailles de profondeurs différentes, que le produit  $\sigma_c \sqrt{c}$  était sensiblement constant.  $\sqrt{2E\gamma}$  est une grandeur intrinsèque au matériau dont la plaque est constituée. On l'appelle facteur d'intensité de contrainte critique ou **ténacité**. Son symbole est  $K_{IC}$  :

$$K_{IC} = \sqrt{2E\gamma} = \sqrt{GE}$$

$G = 2\gamma$  est appelé « taux de libération de l'énergie mécanique »<sup>(1)</sup>.

L'annexe A.6 donne des précisions sur la méthode expérimentale utilisée pour déterminer  $\gamma$  et  $K_{IC}$  ainsi que sur les conditions de la fracture du verre fissuré.

Le tableau 2.VI indique les valeurs de  $\gamma$  et de  $K_{IC}$  pour les compositions verrières courantes ainsi que pour quelques autres matières. On voit que les valeurs relatives aux verres, substances fragiles, sont remarquablement basses. Toutefois, les valeurs de  $\gamma$  sont nettement supérieures aux tensions superficielles  $\sigma$  mesurées à l'état liquide, au-dessus de  $T_G$ . Cela peut s'expliquer par le fait que la surface de fracture est une surface de haute énergie, constituée de liaisons rompues, alors que la surface du liquide est formée de liaisons reconstituées, en équilibre avec le milieu environnant. Mais certains auteurs [84–86] ont néanmoins suggéré, sans en apporter toutefois la preuve, qu'une dissipation d'énergie pouvait, en outre, être engendrée dans la petite zone située devant le front de fissure, comme cela se produit dans les matériaux non fragiles.

Nous avons vu (Sect. 3) que l'application d'un pénétrateur sur la surface d'un verre provoque une empreinte et, qu'autour de celle-ci, il règne un champ de contraintes résiduelles intenses. La région située sous l'empreinte contient de nombreuses liaisons rompues ou fortement déformées. Elle constitue un embryon de microfissures dont la dimension est de l'ordre de grandeur de l'empreinte. Il existe une taille critique de l'empreinte à partir de laquelle il apparaît une fissure visible dans la région périphérique où règne le champ de contraintes résiduelles. Lorsque

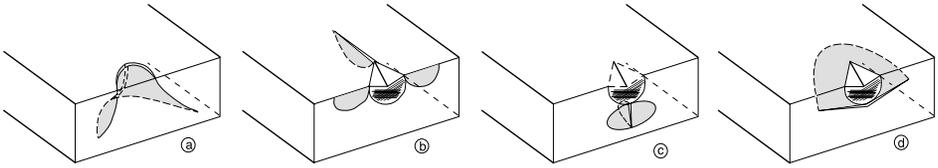
(1) Certains auteurs réservent le nom de *ténacité* (*toughness*) à  $G$  plutôt qu'à  $K_{IC}$ .

**Tableau 2.VI.** Propriétés mécaniques de quelques solides.  $\gamma$  : énergie de la surface de fracture ;  $K_{IC}$  : ténacité ;  $E$  : module de Young ;  $\sigma$  : énergie de surface du liquide (Tab. 2.VIII).

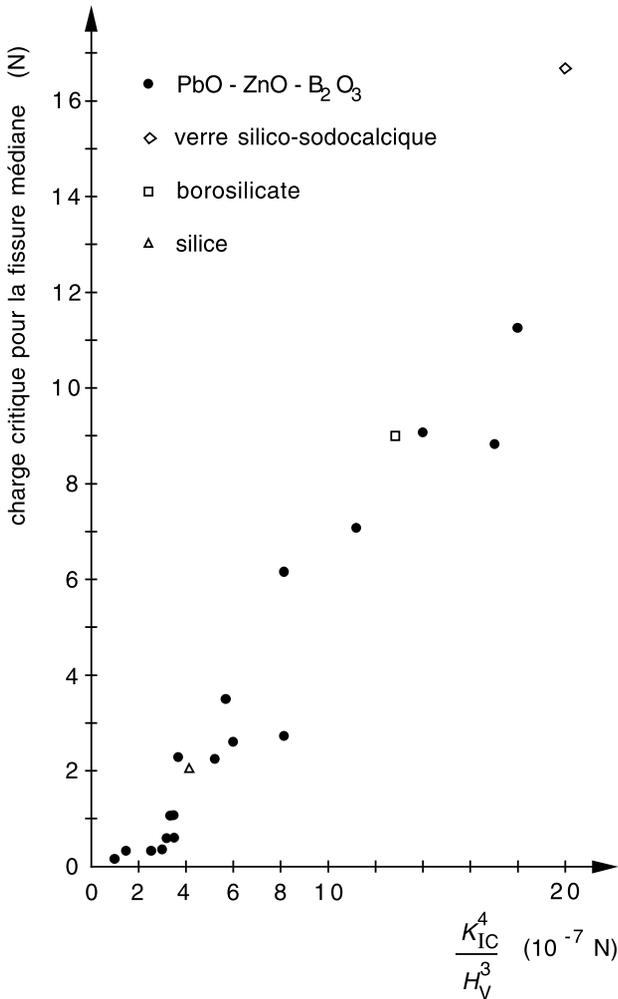
	Matière	$\gamma$ J.m <sup>-2</sup>	$K_{IC}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	$E$ GPa	$\sigma$ J.m <sup>-2</sup>
Verres	Silice	3,-4,4	0,74-0,81	73	0,28
	Sodocalcique	3,8-5	0,72-0,82	70-74	0,30
	Aluminosilicate	3,-4,7	0,85-0,96	83-91	0,31
	Borosilicate	3,9-4,7	0,75-0,82	64-89	0,31
	Silicate de plomb	3-4	0,62-0,73	58-65	0,22
Mono-cristaux	Diamant	7,5	4	1000	
	Saphir	11	3	400	
Poly-cristaux	Carbure de silicium	12-62	3-7	400	
	Carbure de tungstène	150-500	14-16	450-650	
	Zircone	15-200	3-10	250	
Métal	Aciers	6.10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	50-200	200	
	Fonte	100-1000	6-20	180	
Compo-sites	Béton	15-40	1-1,5	30	
	Ciment	5	0,5	20	
Polymères	Polyméthyl-métacrylate	260-380	1,3	2,2-3,2	
	Polyéthylène	700-2500	1-2	0,2-0,7	
	Polyester	25-120	0,5	1-5	
	Nylon	1500	3	3-3,4	

l'empreinte est du type Vickers, on distingue différents types de fissures susceptibles de se développer (Fig. 2.28) : les fissures coniques, radiales, médianes et latérales. Pour le déclenchement de chacune d'elles, il correspond un taille critique de l'empreinte et par conséquent une charge critique spécifique d'indentation  $F_c$ . Lawn et Evans [87] ont proposé un modèle selon lequel la fissure médiane apparaît pour une charge critique  $F_c$  qui serait proportionnelle à  $K_{IC}^4/H_V^3$ . On peut voir sur la figure 2.29 que lorsqu'on applique cette relation à quelques compositions verrières, elle est expérimentalement assez bien vérifiée [88].

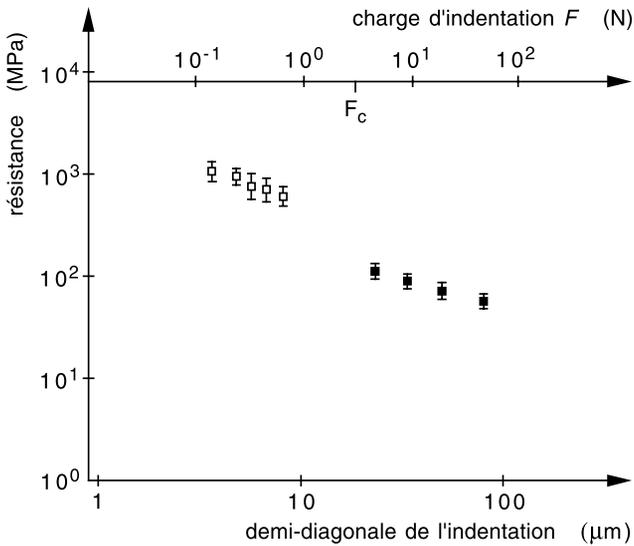
La **vulnérabilité** d'un verre qu'on peut définir comme la sensibilité de sa résistance mécanique aux contacts avec des corps solides pointus, est une grandeur importante sur le plan pratique. La figure 2.30 montre par exemple comment se dégrade la résistance mécanique des baguettes de silice par suite d'indentations Vickers sous diverses charges. On note [89]



**Fig. 2.28.** Schémas des différents types de fissures qui se développent autour d'une indentation : (a) : Fissure conique ; (b) : Fissure radiale ; (c) : Fissure médiane ; (d) : Fissure latérale.



**Fig. 2.29.** Relation entre les propriétés mécaniques du verre et la charge critique pour l'apparition de la fissure médiane d'indentation ; d'après [88].



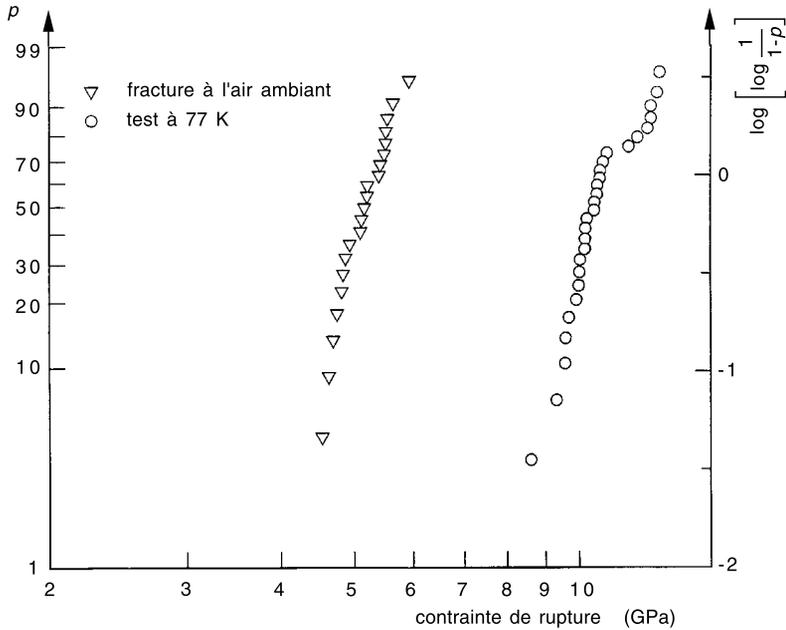
**Fig. 2.30.** Résistance (en atmosphère sèche) de baguettes de silice ayant subi des indentations sous différentes charges. □ □ □ Indentations sans fissures radiales ; ■ ■ ■ Indentations avec fissures radiales. D'après [89].

une aggravation du dommage lorsque la charge d'indentation prend la valeur  $F_c$  qui déclenche la fissure radiale.

La vulnérabilité est une grandeur difficile à appréhender pour un verre autrement que par une approche empirique. On a vu en effet que l'empreinte d'indentation résulte de deux effets : densification et fluage inhomogène. Or, on ne sait pas évaluer, à partir de la composition du verre, les contributions relatives de ces deux phénomènes à la déformation. En outre, la modélisation de l'indentation Vickers et de son champ de contraintes résiduelles, en prenant en compte le véritable comportement du verre, solide viscoélastique non linéaire et densifiable, n'a pas encore été développée [90].

## 5.1. Probabilité de rupture et défauts superficiels

Pour évaluer le risque de rupture d'une pièce de verre chargée, on fait généralement appel à la statistique de Weibull (voir A.7) qui détermine la probabilité de rupture en fonction de la charge appliquée et de la taille de l'éprouvette. Lorsqu'il y a une seule famille de défauts, le diagramme représentatif de la probabilité de rupture est une droite dont la pente



**Fig. 2.31.** Probabilité de rupture de fibres vierges de silice, de diamètre 125  $\mu\text{m}$ , à la température ambiante et à celle de l'azote liquide ; d'après [91].

positive  $m$  est d'autant plus forte que la distribution de la taille des défauts est plus resserrée ;  $m$  est appelé le **module de Weibull**. Avec les défauts créés par le façonnage (Fig. A7.1),  $m$  est de l'ordre de 10.

Dans le cas des fibres de verre vierges de tout contact solide [91],  $m$  vaut environ 30 (Fig. 2.31). Diverses interprétations de cette valeur élevée ont été proposées. L'examen de la surface par profilométrie mécanique et par microscopie à force atomique ne détecte pas de microfissures du type Griffith (ellipsoïdes très allongés). Il a été suggéré que les variations apparentes de la résistance mécanique n'étaient peut-être dues qu'aux incertitudes sur les diamètres et que les résistances mécaniques réelles des fibres vierges seraient toutes identiques, leur valeur commune représentant la résistance « intrinsèque » du verre [92]. Si on applique la relation (2.5) aux fibres vierges de silice, en prenant  $\sigma_c \approx 12$  GPa, on trouve pour la longueur de la « microfissure » environ un nanomètre, ce qui est l'ordre de grandeur du diamètre des « anneaux » formés par les liaisons Si—O dans le réseau vitreux. À l'échelle des liaisons atomiques, on ne peut toutefois appliquer qu'avec prudence une équation de mécanique des milieux continus comme l'équation (2.5).

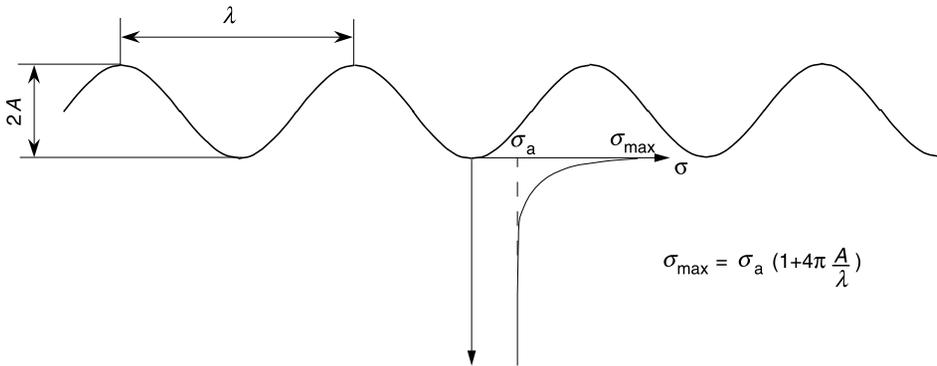


Fig. 2.32. Facteur de concentration de contrainte aux creux d'une surface ondulée ; d'après [96].

Une autre interprétation du module de Weibull des fibres vierges est apparue récemment à la suite des analyses profilométriques de la surface du verre. Une rugosité de caractère **fractal** a été mise en évidence [93]. Le relief est auto-affine, c'est-à-dire qu'il reste invariant lors du changement d'échelle suivant :

$$x \rightarrow \alpha x$$

$$y \rightarrow \alpha y$$

$$z \rightarrow \alpha^\zeta z$$

$\zeta$  est appelé l'exposant de rugosité de la surface.

Pour les surfaces des fibres de verre, l'expérience [94] donne  $\zeta = 0,6$ .

Par ailleurs, une étude analytique [94] a permis d'établir une relation générale entre le module de Weibull  $m$  et l'exposant de rugosité  $\zeta$  :

$$\log m \approx 2(1 - \zeta) \log l - 2 \log A \quad (2.6)$$

où  $l$  est la longueur en dessous de laquelle il n'existe plus d'ondulation de la surface et  $A$  un coefficient fixant l'amplitude de la rugosité.

À partir de la valeur expérimentale de la rugosité des fibres, Nghiêm [94] obtient  $m \approx 29$ , valeur proche de celle obtenue par les tests mécaniques [95].

Selon l'équation (2.6), on voit que  $m$  diminue quand la rugosité  $A$  augmente. Ce résultat s'accorde avec l'idée répandue selon laquelle la rugosité réduit la résistance mécanique. Il est bien connu en effet [96] que lorsqu'une surface est ondulée, un facteur de concentration de contrainte apparaît dont la valeur augmente avec le rapport de l'amplitude  $A$  à la longueur d'onde  $\lambda$  (Fig. 2.32).

## 5.2. Les fibres de verre de renforcement

La résistance mécanique très élevée des fibres de verre obtenues par étirage en continu a donné naissance à l'industrie des fibres de renforcement. Les premières fibres de verre industrielles étaient destinées à l'isolement des fils électriques à haute température. La composition du verre a assez peu changé depuis cette première application qui date de 1930. On l'appelle toujours verre E mais son principal usage actuel est le renforcement des résines thermodurcissables et thermoplastiques. Les fibres sont obtenues par étirage à grande vitesse (10 à 50 m.s<sup>-1</sup>) à partir d'orifices multiples pratiqués dans le fond d'une filière en platine rhodié. La filière est alimentée en verre fondu dont la viscosité est d'environ 10 Pa.s. La surface des fibres est donc celle d'un liquide figé. Avant d'arriver sur le bobinoir, elles sont mises en contact avec un « rouleau ensimeur ». Elles se recouvrent ainsi d'une pellicule de solution aqueuse, « l'ensimage », qui contient divers additifs solides qu'on peut classer en trois catégories :

- des « agents de collage » qui sont des émulsions de polymères (polyuréthane, acétate de polyvinyle, polyester, époxy, polyoléfine) assurant la cohésion des filaments entre eux ;
- des « agents de couplage » (organosilanes) qui faciliteront les liaisons ultérieures des filaments avec la résine à renforcer ;
- des « agents lubrifiants » qui, en réduisant très fortement le coefficient de frottement des filaments entre eux, maintiennent la valeur élevée de leur résistance mécanique.

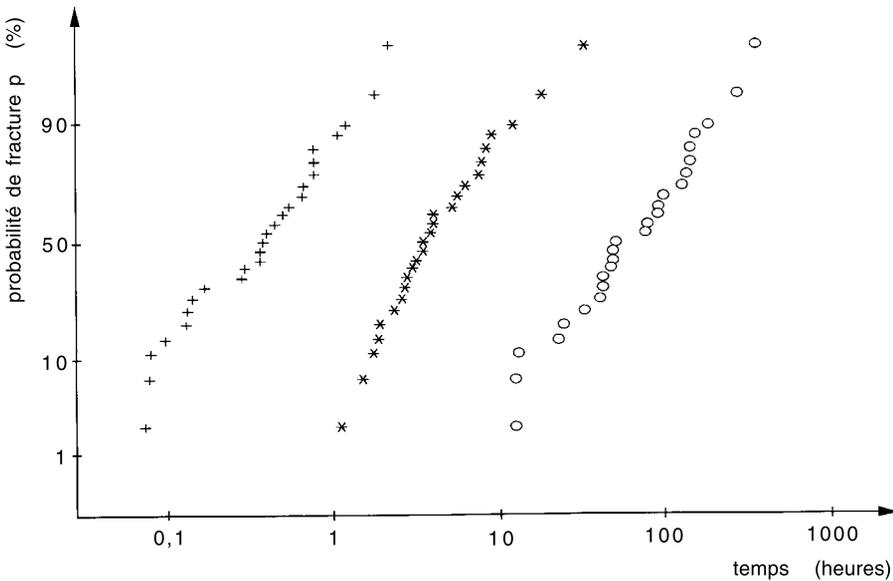
Il n'est pas exagéré d'affirmer que, sans l'ensimage, les fibres de verre de renforcement perdraient la plus grande partie de leur utilité.

Les filaments unitaires de verre E ont, à la température ambiante, une résistance mécanique de 3,4 GPa. Selon les applications les filaments sont associés à la résine à renforcer sous des formes très variées (fils continus, fibres broyées de 0,1 à 0,2 mm de longueur, feutres constitués de fils continus ou coupés, tissus...). Ils supportent et transmettent les efforts. La contrainte de rupture et le module de Young du composite sont directement liés à la quantité de fibres que contient la résine.

Les fibres de verre sont aussi utilisées pour renforcer les panneaux de plâtre, le papier d'emballage, les courroies et les bandes transporteuses de caoutchouc, les toits en asphalte... Pour le renforcement du ciment, il convient de choisir une composition verrière qui résiste aux milieux alcalins (verres contenant ZrO<sub>2</sub>).

## 5.3. Fatigue statique

La résistance mécanique des articles en verre, déjà difficile à appréhender par suite de la nature aléatoire des microfissures qui endommagent



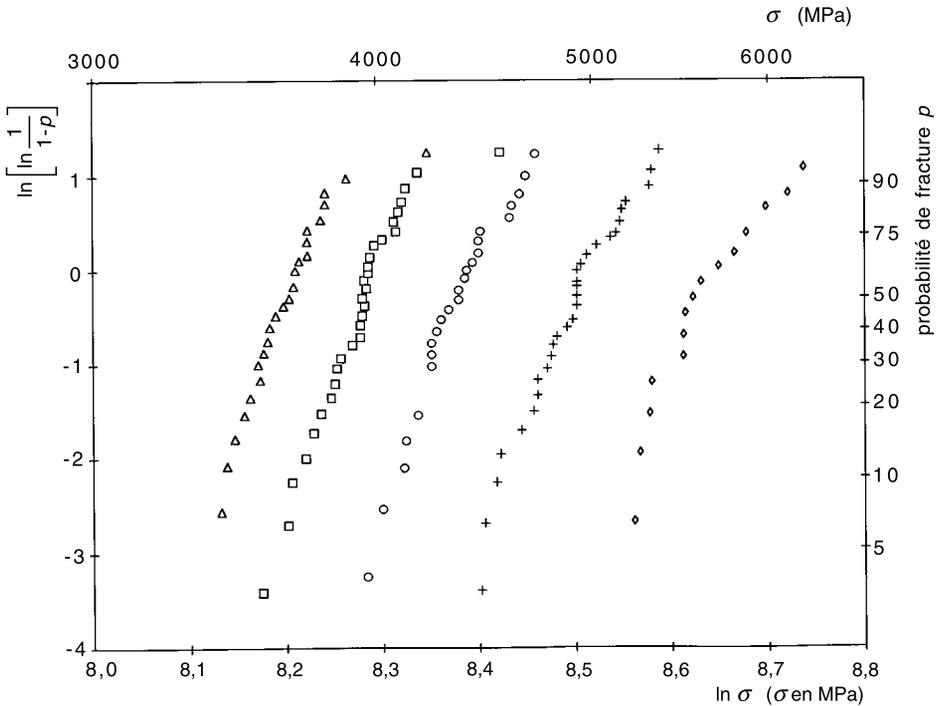
**Fig. 2.33.** Influence de la durée de chargement sur la probabilité de fracture d'éprouvettes de verre flotté soumises à une flexion après avoir été blessées par un trait de molette. Température 20 °C ; Humidité relative 40 % ; +++ Contrainte de flexion 36 MPa ; \*\*\* Contrainte de flexion 33 MPa ; ooo Contrainte de flexion 30 MPa.

leurs surfaces, est en outre compliquée par un processus de **fatigue** qui peut provoquer une rupture au cours d'un chargement « sous-critique »

La figure 2.33 illustre ce phénomène en montrant l'influence de la durée de chargement sur la probabilité de rupture en flexion d'éprouvettes en verre plat sodocalcique préalablement blessées dans les mêmes conditions par un trait de molette. On observe également (Fig. 2.34) que la résistance mécanique diminue lorsque la vitesse de mise en charge décroît. Cette figure montre les résultats obtenus sur des baguettes de silice testées en traction [97]. En outre, les valeurs les plus élevées sont enregistrées lorsque les tests sont effectués en atmosphère sèche.

Une méthode courante pour effectuer les tests en atmosphère sèche consiste à abaisser suffisamment la température. Sur la figure 2.31 on peut voir, dans le cas de fibres vierges de silice, la forte différence entre les résultats des tests effectués à la température ambiante et à la température de l'azote liquide.

Lorsqu'on suppose que les éprouvettes de verre ont des microfissures superficielles préexistantes, l'ensemble des résultats peut être interprété par l'action corrosive de l'eau sur le verre, fortement activée par la contrainte d'extension qui règne en fond de fissure (voir A.6). Les fissures



**Fig. 2.34.** Influence de la vitesse de mise en charge sur la résistance à la traction de baguettes de silice.  $\triangle\triangle\triangle$  0,192 MPa.s<sup>-1</sup> ;  $\square\square\square$  1,92 MPa.s<sup>-1</sup> ;  $\circ\circ\circ$  19,2 MPa.s<sup>-1</sup> ;  $+++$  192 MPa.s<sup>-1</sup> ;  $\diamond\diamond\diamond$  Essais en atmosphère inerte (azote sec). D'après [97].

chargées s'allongent progressivement par suite de ce phénomène. Il en résulte un accroissement du facteur d'intensité de contrainte qui peut finir par atteindre la valeur  $K_{IC}$  déclenchant la rupture brutale.

Dans le cas des verres sodocalciques, les expériences de croissance de fissures sous charge montrent que leur progression ne cesse que lorsque  $K_I \leq 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , soit  $K_{IC}/2,5$ . Cela signifie qu'une rupture par fatigue risque de se produire pour un chargement 2,5 fois plus faible que celui qui provoque la rupture instantanée.

Les phénomènes de fatigue de fibres sans défauts initiaux sont plus difficiles à interpréter et font encore l'objet de controverses (voir A.6).

### 5.4. Les remèdes à la fragilité du verre

On a vu que le verre possède une résistance mécanique intrinsèque très élevée mais qu'elle se trouve fortement réduite dans la pratique par

**Tableau 2.VII.** Modes d'action contre les défauts superficiels des objets en verre.

	Objectif		Technique	Domaines d'application
<b>Protection</b>	Protéger la surface des contacts en :	lubrifiant	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Émulsion aqueuse organique</li> <li>– Gaz SO<sub>2</sub> dans l'étenderie</li> <li>– Film SnO<sub>2</sub> + polyéthylène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Ensinage des fibres de renforcement</li> <li>– Verre flotté</li> <li>– Verre creux</li> </ul>
		répartissant la charge	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Revêtement acrylique</li> <li>– Polyuréthane ou époxyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Fibres optiques</li> </ul>
	Éviter la fatigue		Couches hermétiques à l'eau <ul style="list-style-type: none"> <li>– SiON</li> <li>– C</li> <li>– métallique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Fibres optiques</li> </ul>
<b>Régénération</b>	Supprimer ou atténuer les microfissures		<ul style="list-style-type: none"> <li>– Abattage des arêtes</li> <li>– Façonnage des bords et/ou polissage</li> <li>– Attaque fluorhydrique</li> <li>– Rebrûlage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Vitrages feuilletés</li> <li>– Vitrages trempés automobile</li> <li>– Vitrages structuraux bâtiment</li> <li>– Aéronautique</li> <li>– Gobeletterie</li> </ul>
<b>Renforcement</b>	Bloquer les microfissures par compression résiduelle		<ul style="list-style-type: none"> <li>– Trempe thermique</li> <li>– Échange ionique</li> <li>– Effet biverre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Vitrages automobile</li> <li>– Vitrages bâtiment</li> <li>– Gobeletterie</li> <li>– Aéronautique, disques magnétiques</li> <li>– Articles de ménage</li> </ul>

la vulnérabilité aux contacts solides, la faible ténacité et la sensibilité à l'action corrosive de l'eau.

Dans le cas des vitrages on peut assumer la résistance aléatoire du verre et en limiter les inconvénients. Depuis 1909, l'incorporation d'une feuille de polymère (butyrale de polyvinyle) entre deux feuilles de verre est couramment pratiquée. Après un traitement de dégazage on obtient un vitrage « feuilleté » transparent qu'on utilise comme pare-brise de sécurité car, en cas d'accident, il maintient l'automobiliste à l'intérieur de l'habitacle et limite les risques de blessures en immobilisant les fragments de verre. Les vitrages feuilletés sont également utilisés en architecture pour les garde-corps de balcons et les vitrines anti-effraction.

Par ailleurs, de nombreuses techniques ont été mises en œuvre dans l'industrie verrière pour limiter les risques de rupture. Ces procédés consistent à protéger, à guérir ou à renforcer la surface du verre (Tab. 2.VII).

### 5.4.1. Protection

Le dépôt d'un film lubrifiant est largement utilisé pour protéger la surface d'un verre qui vient d'être figé. On a vu que les filaments de verre E sont systématiquement revêtus à la sortie de la filière d'un ensimage, émulsion d'huile et d'amidon dans l'eau qui leur permet de glisser sans dommage les uns par rapport aux autres.

Sur les lignes de production de verre plat, le ruban de verre est extrait en continu du bain d'étain et introduit dans l'étenderie par la rotation des trains de rouleaux d'acier sur lesquels il repose. La majeure partie de l'effort d'entraînement du ruban est assurée par les rouleaux situés le plus en amont. Si les contraintes tangentielles à la surface du verre sont trop élevées, les microfissures peuvent donner naissance à des macrofissures qu'on appelle accrocs. On évite ce risque en produisant autour du ruban de verre, en tête d'étenderie, une atmosphère contenant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau. Au contact de la surface chaude du verre sodocalcique, un film de sulfate de sodium est créé qui, à 550 °C, a un effet lubrifiant. La réduction du coefficient de frottement sur les rouleaux de tête permet de transmettre une partie de l'effort d'entraînement du ruban aux rouleaux situés en aval.

Lorsque, dans les années soixante, l'industrie verrière commença à produire des bouteilles « allégées », il devint nécessaire, afin de maintenir leur résistance mécanique à un niveau suffisant, de réduire sensiblement l'abrasion qu'elles subissent sur les lignes de remplissage, où les frottements et les chocs sont intenses. À cette époque, les divers revêtements lubrifiants, déposés à la sortie de l'arche de recuisson, n'apportaient pas la protection espérée. On raconte qu'alors, un agent d'une société américaine, qui avait auparavant travaillé dans l'industrie céramique, se souvint que, pour accroître la brillance des assiettes, celles-ci étaient parfois revêtues d'un film de  $\text{TiO}_2$ , déposé sur l'assiette chaude par pyrolyse ou hydrolyse d'un composé de titane et qu'incidemment on avait constaté que les assiettes ainsi traitées étaient moins sensibles à l'abrasion. Cet agent, dont l'identité reste mystérieuse, proposa de déposer sur la surface du verre avant l'arche un film d'oxyde métallique jouant le rôle de revêtement précurseur pour un film lubrifiant, lui-même déposé en sortie d'arche. On constata que ce double traitement apportait une protection efficace dans les lignes de remplissage.

On suppose que le film d'oxyde sert de couche d'accrochage aux molécules organiques du second revêtement. Dans le cas historique des assiettes de céramique, il est vraisemblable que la couche lubrifiante provenait de la décomposition de vapeurs d'huile présentes dans l'atmosphère de l'usine.

Actuellement, à la suite de nombreuses études sur ce double traitement, on utilise généralement un dépôt d'oxyde d'étain comme film pré-curseur. En sortie d'arche on dépose soit une cire de polyéthylène par pulvérisation d'une émulsion aqueuse soit un acide gras par vaporisation. L'effet protecteur peut être mis en évidence par la mesure de la force normale qu'on doit exercer sur deux bouteilles appliquées l'une contre l'autre pour que, par glissement, un accroc se produise au point de contact. Sans lubrification cette force est de 5 N ; avec l'un ou l'autre traitement elle se situe entre 10 et 50 N ; après les deux traitements, elle s'élève à 300 N.

La résistance de la surface externe d'une bouteille correctement lubrifiée est d'environ 40 MPa. Cette valeur permet l'emploi de bouteilles légères même pour contenir de la bière ou des boissons carbonatées qui peuvent créer une pression interne de quelques bars.

Au moins 75 % de la production mondiale de bouteilles fabriquées actuellement reçoivent ce type de protection. C'est en grande partie grâce à lui qu'il a été possible de diminuer sensiblement la masse des bouteilles. L'abaissement du prix de revient consécutif à l'allègement est probablement le facteur essentiel qui a joué en faveur du maintien actuel de la fabrication à grande échelle des emballages de verre.

Les fibres de verre pour télécommunication sont protégées par un film souple de résine acrylique, polyuréthane ou époxyde qui joue le rôle de répartiteur des charges de contact et d'amortisseur de chocs. Mais la couche de polymère n'évite pas la diffusion d'eau dans le verre et donc les effets de fatigue statique. Pour résoudre ce problème diverses solutions ont été proposées reposant sur le dépôt de couches hermétiques d'oxynitride de silicium, de carbone ou de films métalliques (Zn, Pb, Sn, Al ou In) avant que la surface de la fibre n'ait absorbé d'eau [99]. Mais à notre connaissance, ces procédés n'ont pas été, jusqu'à ce jour, appliqués industriellement.

#### *5.4.2. Régénération de la surface*

Dans l'industrie du verre plat, la découpe du ruban de verre flotté en plateaux et en primitifs induit des défauts sur les arêtes d'autant plus graves que la charge sur la molette a été élevée. Très souvent on abat les arêtes pour les rendre moins blessantes et moins fragiles. On peut aussi rôder les bords : la tranche apparaît mate ou brillante selon le grain de la meule. Ce façonnage des bords améliore la fiabilité des vitrages en augmentant leur module de Weibull. Dans le cas de l'industrie aéronautique, l'attaque fluorhydrique est parfois utilisée pour éliminer les défauts sur le bord des feuilles et même sur leur surface entière. Si le décapage complet est effectué, la feuille est ensuite enrobée de butyrale de polyvinyle.

Ainsi protégée par le polymère, elle peut être intercalée entre deux autres feuilles de verre pour créer un pare-brise feuilleté, sans risque d'affaiblissement lors des manipulations.

En gobeletterie enfin, les procédés de formage pressage comprennent une opération de « rebrûlage » qui consiste à régénérer la surface en refondant au chalumeau le bord des articles.

### 5.4.3. Renforcement

On a ressenti l'intérêt du renforcement dès que les premiers objets en verre ont été créés, mais le besoin réellement impératif n'en est venu qu'avec le développement des moyens de transport modernes.

Les casses par choc thermique dans les dispositifs d'éclairage et de signalisation des chemins de fer ont suscité la mise au point des premiers verres à coefficient de dilatation réduit.

Les blessures occasionnées par les premiers accidents automobiles inspirèrent en 1909 l'invention du verre feuilleté par E. Bénédictus. Quelques années plus tard, Saint-Gobain breveta le procédé de la **trempe thermique** par jets d'air [100]. Lorsqu'une feuille de verre convenablement trempée est rompue, sa fragmentation se compose de morceaux ayant la forme de petits dés aux arêtes non coupantes, alors que la fracture du verre recuit produit des fragments aux bords très acérés.

Les propriétés étonnantes conférées au verre par un refroidissement brutal étaient connues depuis le XVII<sup>e</sup> siècle avec les expériences des « larmes bataviques » du Prince Rupert. On savait qu'une goutte de verre fondu tombant dans l'eau acquiert une très grande résistance mécanique en se solidifiant. Les couches superficielles en se refroidissant se figent et forment une coque solide contenant une matière visqueuse encore chaude. Malgré le gradient radial de température, la contraction de la coque figée s'effectue sans grande contrainte temporaire, car le coefficient de dilatation du cœur encore liquide est trois fois plus élevé que celui de la coque solide. Plus tard, lorsque le cœur se fige à son tour, il exerce en se contractant une forte compression circonférentielle sur la coque. Il faut alors appliquer de très grands efforts pour parvenir à surmonter cette compression et créer une extension suffisante déclenchant la fracture, à partir d'une microfissure superficielle. Lorsque la fracture se produit, la matière est totalement pulvérisée par la fragmentation.

Industriellement, la trempe thermique est appliquée aux feuilles de verre d'épaisseurs comprises entre 2 et 20 mm, à l'aide de jets d'air (Fig. 2.35). La figure 2.36 schématise la genèse des températures et des contraintes dans l'épaisseur d'une feuille subissant la trempe thermique. Le choix de la température initiale  $T_0$  est important. La viscosité à  $T_0$  doit être assez basse pour que les contraintes thermiques se relâchent rapidement,

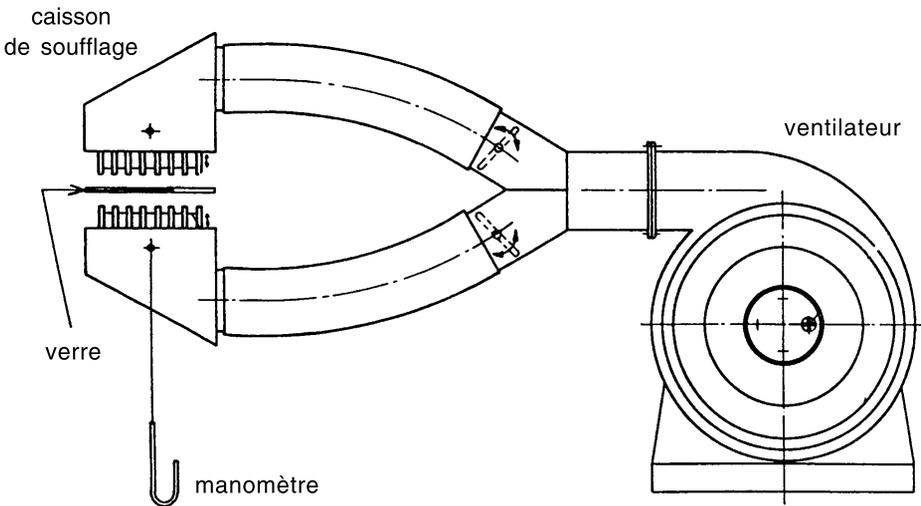
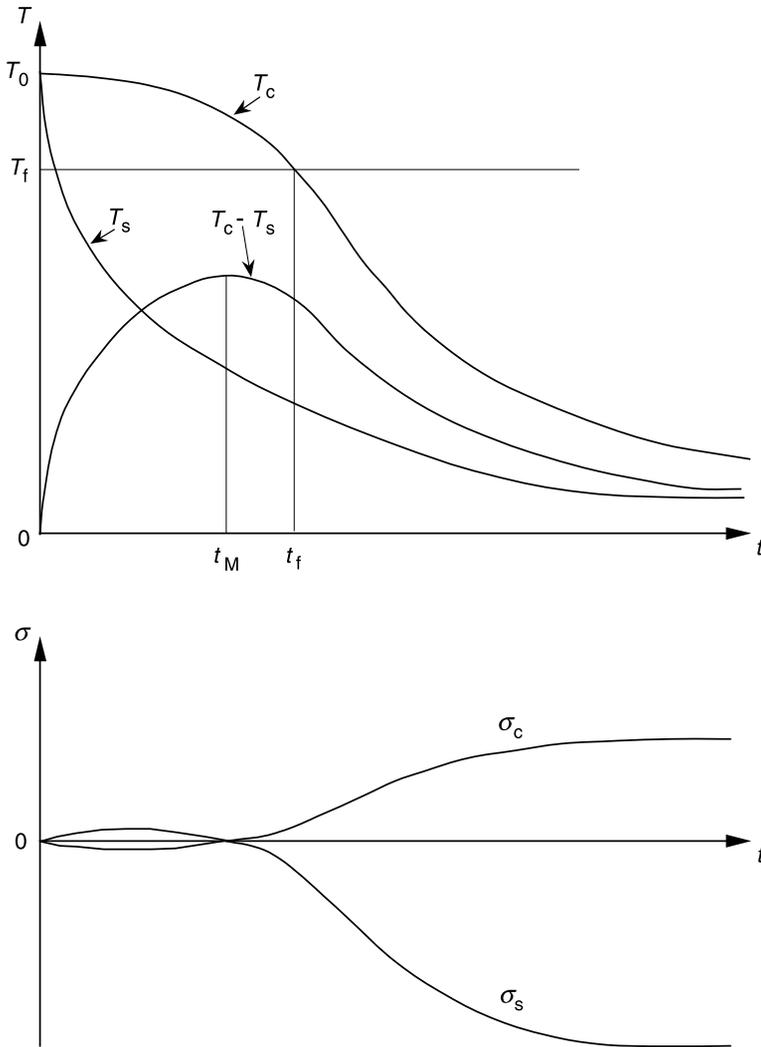


Fig. 2.35. Schéma d'une installation de trempe à l'air.

mais assez élevée pour que la feuille ne soit pas déformée par les systèmes mécaniques qui assurent son transfert. Au cours de la trempe, l'écart de température entre le cœur et la surface de la feuille passe à l'instant  $t_M$  par un maximum d'autant plus élevé que le coefficient de transfert de l'air est plus grand et que le verre est plus épais. Compte tenu de la durée du processus de trempe, il existe une température  $T_f$  au-dessous de laquelle les contraintes n'ont plus le temps de se relâcher, c'est-à-dire que le verre se comporte comme un solide élastique. Tant que la température du cœur  $T_c$  est supérieure à  $T_f$ , les contraintes qui naissent par suite de la variation du gradient de température se relâchent.  $T_c = T_f$  à l'instant  $t_f$ . À partir de  $t_f$  le verre est donc figé dans toute son épaisseur. Pour éviter les risques de casse au cours du procédé, il importe que  $t_f$  soit postérieur à  $t_M$ . Après  $t_f$  apparaissent les contraintes permanentes au fur et à mesure que s'évanouit le gradient de température. Le profil de contraintes permanent est parabolique (Fig. 2.37). La compression superficielle est double de l'extension à cœur. Par exemple dans le cas du verre Sécurité, la compression est d'environ 100 MPa et l'extension de 50 MPa.

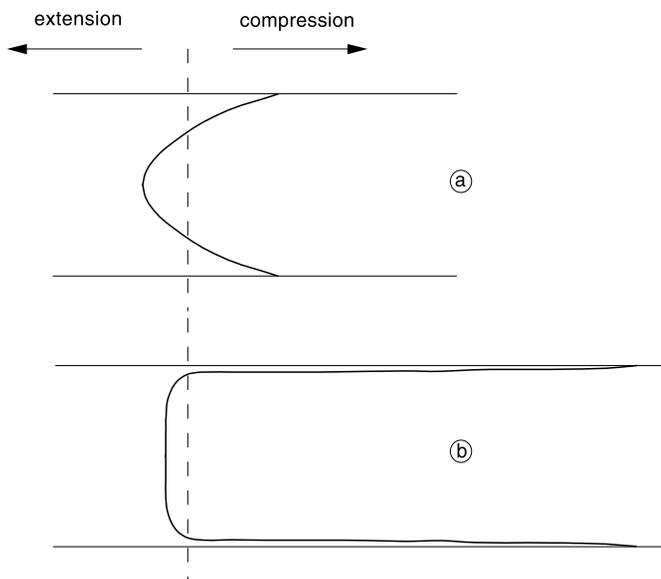
La prévision quantitative des contraintes résiduelles à partir des conditions de refroidissement ou de l'histoire thermique d'une pièce de verre est un problème généralement complexe, car il faut successivement :

- évaluer la distribution des températures à chaque instant en tenant compte du mode de transfert du rayonnement dans le verre qui est un milieu semi-transparent (voir Chap. 4, Sect. 1.2) ;



**Fig. 2.36.** Évolution schématisques des températures et des contraintes au cœur ( $T_c$ ,  $\sigma_c$ ) et en surface ( $T_s$ ,  $\sigma_s$ ) d'une feuille de verre subissant la trempe thermique.

- repérer à chaque instant, à partir de l'histoire des températures, la température fictive pour en déduire les variations de densité et de viscosité [101, 102] ;
- déterminer les contraintes dans la pièce de verre qui est le plus souvent tridimensionnelle, ce qui nécessite de faire intervenir les fonctions de relaxation des contraintes de cisaillement et des contraintes volumiques (voir A.5).



**Fig. 2.37.** Profils de contraintes obtenus par la trempe thermique (a) et la trempe chimique (b).

La transparence du verre au rayonnement visible permet l'analyse expérimentale des contraintes résiduelles sur les produits trempés en utilisant l'effet photoélastique [103].

D'autres moyens industriels que les jets d'air ont été expérimentés pour refroidir rapidement les feuilles de verre (immersion dans un liquide, projection d'aérosols, contact avec des plaques métalliques), mais ils n'ont pas donné naissance à un procédé économique rivalisant avec la trempe à l'air, soit à cause des casses intempestives, soit à cause de la dégradation de l'état de surface.

Signalons enfin que la trempe thermique est appliquée également en gobeletterie pour des articles d'assez large ouverture. On améliore ainsi leurs résistances aux chocs thermiques et mécaniques.

Le renforcement par échange ionique, qu'on appelle aussi **trempe chimique**, consiste à immerger la pièce de verre généralement sodocalcique dans du nitrate de potassium fondu. L'immersion provoque un échange entre les ions sodium du verre et les ions potassium du sel. Comme les ions potassium sont de plus grande taille, les couches externes où l'échange a lieu auraient tendance à se dilater mais, comme elles sont liées au corps de l'objet non concerné par la diffusion ionique, cette dilatation ne peut se produire et il en résulte une compression des couches superficielles. Pour que le traitement soit efficace, la compression doit

intéresser toute la profondeur concernée par les fissures superficielles c'est-à-dire au moins 100  $\mu\text{m}$ . D'autre part il doit être effectué à une température sensiblement plus basse que  $T_G$  afin que le relâchement des contraintes ne soit pas trop important. Pratiquement le traitement a lieu à une température voisine de 450 °C et dure plusieurs dizaines d'heures. La contrainte superficielle est trois à cinq fois plus forte que celle qu'on obtient par trempe thermique.

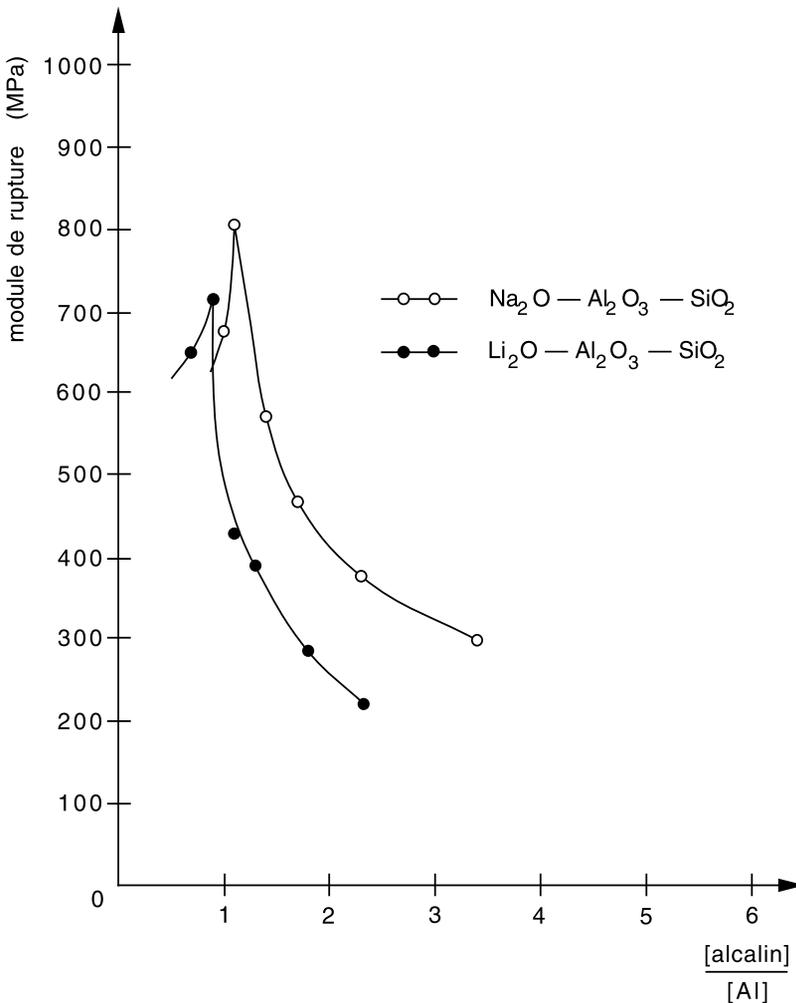
Si l'on veut raccourcir la durée du traitement et accroître l'intensité des contraintes, il faut faire appel à d'autres compositions que le verre sodocalcique. En particulier, l'introduction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en réduisant le nombre d'oxygènes non-pontants, deux effets positifs sur la trempe chimique :

- d'une part les cations sont plus mobiles, ce qui accélère l'échange ionique ;
- d'autre part la viscosité du réseau vitreux est plus élevée ce qui ralentit la relaxation des contraintes. La figure 2.38 montre comment varie le module de rupture d'éprouvettes de verre après échange ionique en fonction du rapport molaire alcalin/aluminium. On note que c'est lorsque ce rapport vaut 1 que le renforcement est maximal [104].

Rappelons toutefois que la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  accroît également la viscosité à haute température ce qui rend l'élaboration des verres d'alumino-silicate plus difficile que celle des sodocalciques.

Par ailleurs on s'est rendu compte d'un phénomène surprenant : il est apparu intéressant de substituer, dans la composition, une partie du sodium par du potassium. La raison serait à rechercher dans l'effet « d'alcalin-mixte » (Chap. 4, Sect. 2.2) dont il sera question plus loin. La mobilité du potassium, très faible dans un verre sodique, augmente exponentiellement avec la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$ . Ainsi, même si la contrainte maximale est moins élevée, le renforcement obtenu est plus grand car l'échange ionique est plus rapide et donc la relaxation des contraintes plus réduite.

La figure 2.37 compare les profils de contrainte obtenus par la trempe thermique et la trempe chimique. Le principal avantage de la trempe chimique est le niveau élevé du renforcement. De plus elle peut être appliquée à des articles de forme quelconque, notamment à des verres minces. Enfin, puisque la température du traitement est inférieure à  $T_G$ , il n'y a pas de risques de déformation des objets. En général le prix de revient de la trempe chimique est plus élevé que celui de la trempe thermique. Elle a toutefois trouvé une application dans la construction aéronautique pour laquelle la faible cadence de production n'est pas un inconvénient rédhibitoire. Elle permet de réaliser des pare-brise ayant la résistance mécanique souhaitée mais avec un allègement substantiel.



**Fig. 2.38.** Influence du rapport des molarités en alcalin et en aluminium sur la résistance à la rupture du verre en flexion, après échange ionique ; d'après [104].

Enfin, un troisième procédé reposant sur le renforcement par précontrainte est appliqué au verre de ménage. Les articles sont constitués de deux verres différents : un verre de cœur et un verre de surface. Ce dernier est un borosilicate ayant un coefficient de dilatation inférieur à celui du verre de cœur qui est un verre opale. De ce fait, au cours du refroidissement, une contrainte de compression s'installe dans le verre de surface.

## 5.5. Fractographie

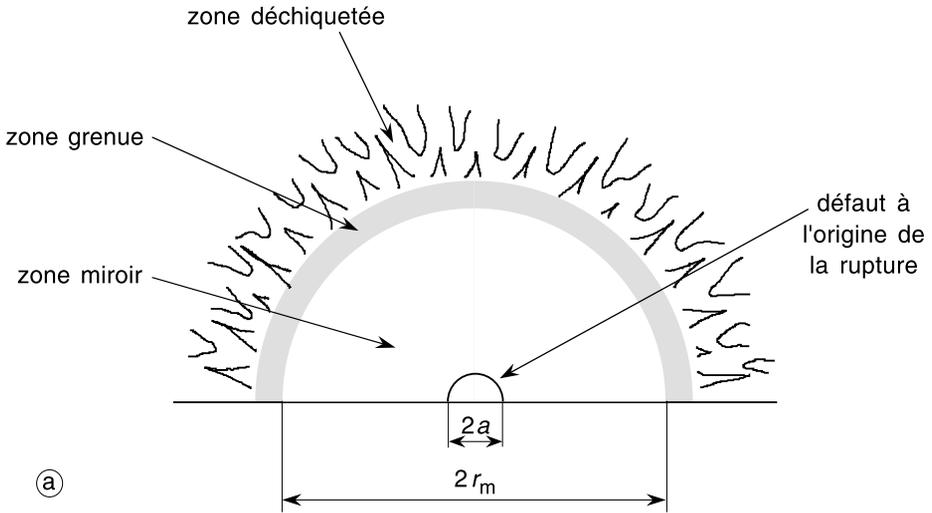
La fracture d'un objet en verre a généralement pour origine un point de sa surface. La surface créée par la fracture présente toujours les mêmes caractères si on l'observe à l'œil nu ou par des moyens optiques (Fig. 2.39). Tout autour de l'origine existe une région à surface lisse appelée **zone miroir**. Elle correspond à un taux de libération d'énergie faible. Au-delà se trouve une zone où la surface présente un léger relief ; c'est la **zone grenue**. Celle-ci se prolonge par une région où apparaissent des « lancettes », aspérités orientés vers l'origine. On appelle cette troisième région la **zone déchiquetée** (Fig. 2.39).

Observées au microscope à force atomique [93, 94], les zones miroir, grenue et déchiquetée apparaissent toutes trois composées de reliefs élémentaires de taille nanométrique. La densité de ces reliefs et la rugosité augmentent de façon continue lorsqu'on passe de la zone miroir à la zone grenue puis à la zone déchiquetée. La longueur caractéristique de ces reliefs élémentaires est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Cette structure laisse penser que la fracture avance par création de « nanofissures » en avant du front principal et par la progression du front due à la coalescence des nanofissures avec la fissure principale. La longueur caractéristique des reliefs correspondrait à une certaine hétérogénéité dans le verre manifestée par des fluctuations des propriétés mécaniques sur des distances de quelques nanomètres.

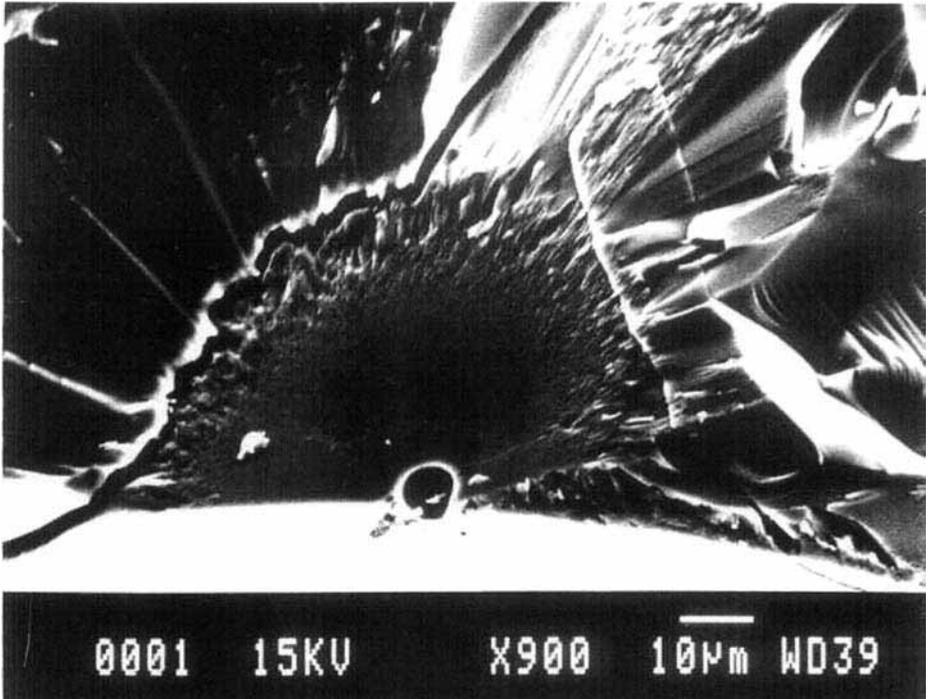
La rugosité de la zone miroir d'un verre recuit est plus forte que celle du même verre trempé [94, 105]. Cette observation peut s'interpréter en considérant que les mouvements structuraux ont davantage le temps de s'effectuer durant le traitement de recuisson que pendant la trempe. Dans le verre recuit, dont la température fictive est basse, les régions où les réarrangements moléculaires coopératifs prévus par la théorie d'Adam et Gibbs se sont produits, sont plus volumineuses que dans le verre trempé, dont la température est élevée, d'où une hétérogénéité plus grossière dans le verre recuit.

Bien que la rugosité augmente continûment lorsqu'on s'éloigne du défaut, il est possible d'estimer avec une assez bonne précision la distance  $r_m$  à partir de laquelle on passe de la zone miroir à la zone grenue. Cette frontière correspond, pour la fissure progressante, à des valeurs constantes du taux de libération d'énergie élastique  $G$  et du facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  [106]. Si le rayon  $r_m$  de la zone miroir est petit par rapport à l'épaisseur de la pièce de verre, les équations (A6.10) et (A6.11) de l'annexe A.6 sont valables. On a donc :

$$\sigma_a(\pi r_m)^{1/2} \approx K_{Im} = \text{cte} \quad (2.7)$$



(b)



**Fig. 2.39.** (a) Représentation schématique d'une surface de fracture. (b) Surface de fracture d'une bouteille ayant subi un impact. L'origine de la fracture est une micro bulle sur la face interne.

où  $\sigma_a$  est la contrainte appliquée et  $K_{\text{im}}$  la valeur de  $K_f$  pour laquelle on passe de la zone miroir à la zone grenue. L'équation (2.7) s'écrit le plus souvent :

$$\sigma_a \sqrt{r_m} = A. \quad (2.8)$$

$A$  est appelée la constante miroir. Pour le verre sodocalcique,  $A$  vaut environ  $2,15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  [107].

Lorsqu'on examine la surface des fragments, la mesure de  $r_m$  permet à travers l'équation (2.8) d'avoir une estimation de la valeur de la contrainte appliquée au moment de la rupture.

## 6. Tension superficielle et énergie de surface

Au sein d'un liquide ou d'un solide isotrope, l'ensemble des forces de liaison auxquelles est soumis un atome ont une résultante nulle alors que celles qui agissent sur un atome situé à la surface libre ont une résultante  $f$  non nulle dirigée vers l'intérieur. Par conséquent pour accroître l'aire de la surface libre il faut fournir un travail pour transférer les atomes de l'intérieur vers la surface, en s'opposant à la force  $f$ . On admet que si la surface libre d'un système thermodynamique augmente de  $dA$ , son énergie libre augmente de  $dW = \sigma \cdot dA$ .

Le facteur de proportionnalité  $\sigma$  entre le travail dépensé et l'accroissement de la surface se nomme « énergie de surface » et s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

La surface libre d'un liquide se comporte comme une enveloppe élastique qui essaie constamment de réduire ses dimensions. Si on la découpe par une ligne imaginaire, on montre que  $\sigma$  est assimilable à une force située dans le plan de la surface, perpendiculaire à cette ligne et qui maintiendrait sur l'unité de longueur la liaison entre les molécules du liquide. Ainsi pour un liquide,  $\sigma$  prend également le nom de « tension superficielle ». On l'exprime alors en  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Dans la technologie verrière, l'énergie de surface et d'interface du liquide verrogène joue un rôle important en de nombreuses circonstances. Au cours de l'élaboration du verre, la dissolution des grains de sable dans la masse liquide, la formation et la genèse des bulles de gaz nées au sein du bain de verre ou à la surface des parois réfractaires sont autant de phénomènes conditionnés par la tension superficielle. Puis, au cours de la mise en œuvre des procédés de formage (voir Chap. 7), il faut appliquer des forces pour créer les nouvelles surfaces libres. À l'inverse, lorsque la technique implique une réduction de surface, comme dans le cas du frittage, la tension superficielle constitue l'élément moteur de la cinétique de densification (voir A.4). Il est donc nécessaire de mesurer la tension superficielle des verres fondus.

## 6.1. Méthodes de mesure

Pour déterminer la tension superficielle des verres fondus, on utilise couramment la méthode de la pression maximale de bulle. Elle consiste à exploiter directement l'équation de Laplace qui exprime que, pour une bulle de gaz à l'équilibre dans un liquide, la tendance à la réduction de la surface libre due à la tension superficielle est contrebalancée par le travail qu'il faudrait effectuer pour s'opposer à la pression interne :

$$p_i - p_e = \frac{2\sigma}{r_b}$$

où  $p_i$  et  $p_e$  sont les pressions qui règnent respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle et  $r_b$  est le rayon de la bulle.

Pour appliquer cette méthode dans le cas d'un verre fondu, on utilise un tube capillaire en alliage de platine qu'on immerge partiellement dans le liquide en le maintenant verticalement. On injecte progressivement un gaz dans le capillaire et on enregistre la croissance de la pression. Celle-ci passe par un maximum  $p_m$  lorsque la bulle, à l'extrémité immergée du tube, prend la forme d'une demi-sphère. Son rayon  $r_b$  prend alors sa valeur minimum qui est égale au rayon  $r_t$  du tube (Fig. 2.40). Puisque la pression extérieure est égale à la pression hydrostatique, on obtient la valeur de  $\sigma$  par

$$\sigma = \frac{r_t(p_m - h\rho g)}{2}$$

où  $h$  est la hauteur immergée du tube,  $\rho$  la masse volumique du liquide et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Si la masse volumique n'est pas connue, on fait l'expérience avec deux hauteurs immergées différentes. Le dispositif comporte alors deux capillaires solidaires de longueurs inégales [108].

Une autre méthode consiste à mesurer la force  $F$  qu'il faut appliquer pour extraire du liquide un cylindre ou une plaque verticale de platine. Dans le cas du cylindre on a :

$$\sigma = \frac{F - mg}{4\pi R}$$

où  $m$  est la masse du cylindre et  $R$  son rayon moyen.

Lorsque la viscosité est trop élevée, les méthodes précédentes ne sont plus adaptées. On peut alors utiliser un fil de verre suspendu en un point et à l'extrémité inférieure duquel on applique une force verticale  $F$  [109]. La force  $F$ , aidée du poids du fil, doit, pour l'allonger, vaincre à la fois la tension superficielle et les forces visqueuses. Lorsque la vitesse d'allongement du fil est  $v$ ,  $F$  est donnée par l'équation :

$$F = \pi r^2 \left[ \frac{\sigma}{r} + \frac{3\eta v}{L} - \frac{L\rho g}{2} \right]$$

où  $L$  est la longueur du fil,  $\rho$  la masse volumique et  $\eta$  la viscosité.

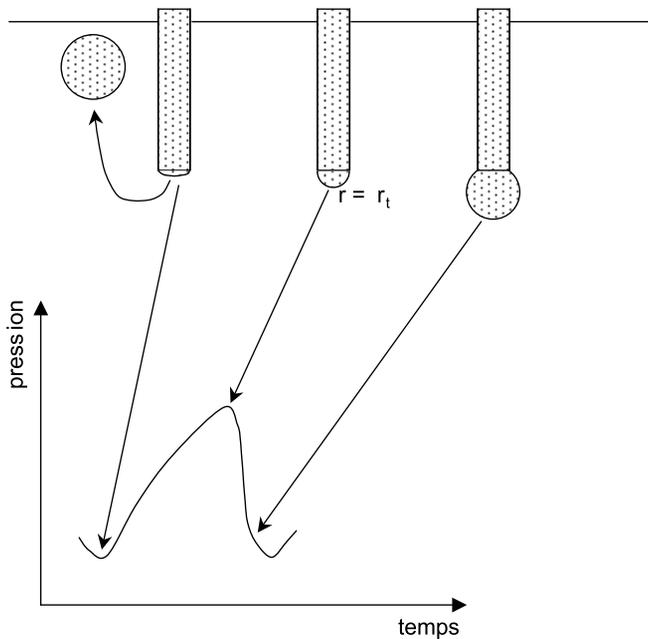


Fig. 2.40. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la pression maximale de bulle.

Avec le développement des techniques de traitement numérique des images, la méthode de la « goutte sessile » est devenue populaire [110]. Une grosse goutte de verre fondu est posée sur un substrat non mouillable comme le graphite, le nitrure de bore ou un alliage de platine. En introduisant dans un algorithme les valeurs numériques des coordonnées de la surface libre de la goutte, mesurées avec une caméra, on en déduit la masse volumique et la tension superficielle.

## 6.2. Influence de la composition et de l'atmosphère

La tension superficielle d'un liquide est d'autant plus élevée que les liaisons chimiques entre les molécules ou atomes de la substance sont plus fortes. Le tableau 2.VIII donne des valeurs des tensions superficielles pour des liquides ayant différents types de liaisons chimiques.

La réduction naturelle de l'énergie superficielle d'un liquide peut se produire physiquement par la diminution de l'aire de la surface libre, mais aussi chimiquement par la concentration plus élevée en surface

**Tableau 2.VIII.** Tension superficielle  $\sigma$  de quelques liquides.

Liquide	$\sigma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Type de liaison
Benzène	29	20	Interaction de Van der Waals
Alcool éthylique	22,3	20	
Huile d'olive	32	20	
Eau	72,8	20	Liaison hydrogène
Silice	280	1200	Liaison ionocovalente
K <sub>2</sub> O, 3SiO <sub>2</sub>	215	1200	
Sodocalcique	300	1400	
Mercure	465	20	Liaison métallique
Étain	500	1000	
Cuivre	1550	1080	

d'ions dont les forces de liaison sont relativement faibles ou qui sont les plus polarisables. La tension superficielle de la silice vaut, à 1200 °C, 0,28 N.m<sup>-1</sup>. Cette valeur modérée est due à la présence à peu près exclusive en surface d'anions O<sup>2-</sup> plus polarisables que Si<sup>4+</sup> [111].

Dans B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le groupement structural de base est le triangle [BO<sub>3</sub>] dont les forces de liaison perpendiculaires à son plan sont très faibles. Ces triangles se disposent parallèlement à la surface ce qui conduit à une tension superficielle particulièrement faible. À 800 °C, elle est de 0,085 N.m<sup>-1</sup>.

La tension superficielle des silicates de sodium est peu différente de celle de la silice. On peut penser que cela est dû au fait que la polarisabilité de Na<sup>+</sup> est voisine de celle de O<sup>2-</sup> [21]. En revanche, les influences respectives des petits ions Li<sup>+</sup> très rigides et des gros ions K<sup>+</sup> très polarisables sont bien marquées [112] (Fig. 2.41). Les simulations par dynamique moléculaire confirment le phénomène de diffusion du potassium à la surface qui minimise la tension superficielle [110].

La tension superficielle du verre sodocalcique est d'environ 0,30 N.m<sup>-1</sup> et varie assez peu avec la température [113].

Une réduction importante de la tension superficielle est observée quand le verre fondu contient du sulfate [21]. Cet effet est semblable-t-il attribuable, à haute température, à la forte polarisabilité des ion [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et, aux températures plus basses, à la tendance du verre à la démixtion.

À l'approche de la transition vitreuse, l'effet des atmosphères se fait sentir. La tension superficielle décroît en proportion du moment dipolaire de la molécule du gaz [21]. C'est particulièrement visible avec une atmosphère humide. L'eau adsorbée peut abaisser jusqu'à 0,2 N.m<sup>-1</sup> la tension superficielle.

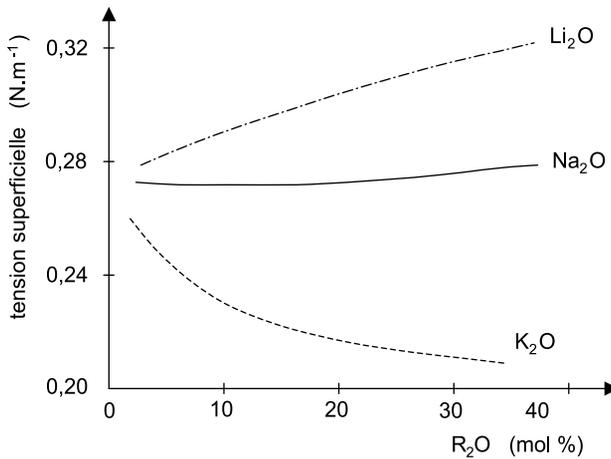


Fig. 2.41. Tension superficielle  $\sigma$  des silicates alcalins binaires à 1300 °C ; d'après [112].

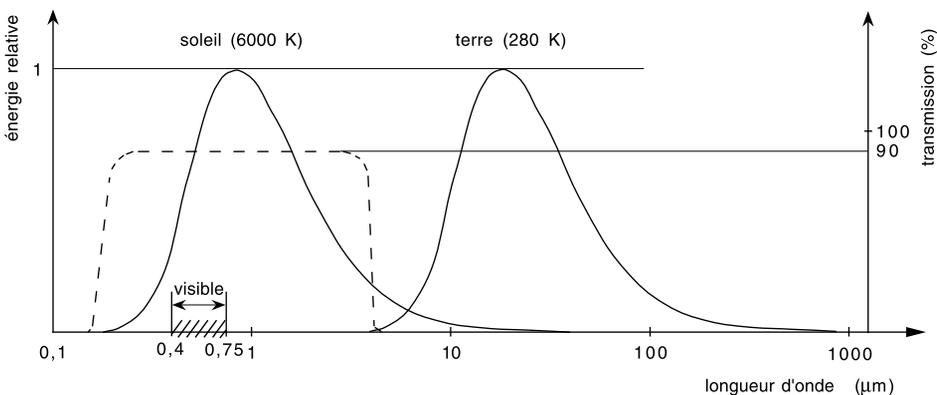
### 6.3. Énergie de surface du verre

Au-dessous de la température  $T_G$  de transition vitreuse on mesure, dans une éprouvette, l'énergie élastique libérée par la croissance d'une fissure (voir A.6). Lorsqu'on rapporte cette énergie à l'unité d'aire de la nouvelle surface libre créée, on obtient une « énergie de surface »  $\gamma$  du verre qui dépend de l'environnement. Dans le cas d'une atmosphère inerte,  $\gamma$  vaut pour la plupart des verres environ  $4 \text{ J.m}^{-2}$ . La valeur de  $\gamma$  diffère de la tension superficielle du liquide principalement pour deux raisons. D'une part, la fracture fragile étant un phénomène brutal, l'énergie élastique libérée ne se transforme pas uniquement en énergie de surface. Une grande partie est dissipée irréversiblement en vibrations mécaniques. D'autre part, la surface créée par la fracture est une surface de haute énergie comportant des liaisons insatisfaites [114] et comme les atomes de l'intérieur du verre ont une faible mobilité, le réarrangement pouvant minimiser l'énergie superficielle ne se produit pas.

Dans une atmosphère humide  $\gamma$  est plus faible. On relie généralement cet abaissement de l'énergie de surface à la réaction de l'eau sur le réseau vitreux à la pointe de la fissure (voir A.6).



La transparence est probablement la propriété du verre la plus perceptible. Sur la figure 3.1 on a schématisé les spectres d'émission du Soleil et de la surface de la Terre assimilés à des corps noirs à 6000 K et 280 K, chacun d'eux étant normalisé par rapport au flux spectral maximal. On a figuré également le spectre de transmission d'une feuille de verre clair et indiqué le domaine du spectre visible. On peut voir que le domaine de transparence du verre coïncide à peu près avec le domaine d'émission solaire et que le verre est opaque au rayonnement infra-rouge émis par les corps terrestres. On en déduit que l'utilisation du verre pour les serres horticoles est aisée à concevoir ; par contre, pour les vitrages d'habitation ou d'automobile, on peut souhaiter ne pas recevoir le rayonnement infra-rouge émis par le Soleil. Nous verrons plus loin comment limiter les transferts de chaleur à travers les vitrages.



**Fig. 3.1.** Situation du spectre de transmission du verre (-----) par rapport aux spectres des rayonnements solaire et terrestre et à la lumière visible.

## 1. Les frontières de la fenêtre de transparence

L'absorption des rayonnements est un phénomène de résonance : selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations.

Les métaux sont opaques, car ils contiennent des électrons libres qui ont la faculté de pouvoir osciller à n'importe quelle fréquence et qui par conséquent absorbent tous les rayonnements.

Les verres d'oxyde qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements. On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infra-rouge.

### 1.1. Les transitions électroniques

Dans un verre d'oxyde, les électrons sont liés à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapides dont la fréquence propre, de l'ordre de  $10^{19}$  Hz, correspond à celle du rayonnement X. Les électrons des couches externes, qu'on appelle électrons de valence, absorbent les photons dont l'énergie  $h\nu$  est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction. Dans le cas de la silice, le phénomène se manifeste par une absorption pour des fréquences supérieures à  $1,9 \cdot 10^{15}$  Hz soit des longueurs d'onde inférieures à 160 nm. Cette limite varie avec l'intensité de champ du cation. Pour les verres de  $B_2O_3$  et de  $P_2O_5$ , elle se situe respectivement à 172 et 145 nm. Si le verre contient des alcalins, la transition est plus facile pour les électrons des oxygènes non-pontants, liés moins solidement que ceux des oxygènes pontants. De ce fait, un verre sodocalcique absorbe dès 300 nm. En revanche, le remplacement partiel de  $SiO_2$  par  $Al_2O_3$  dans un verre de silicate alcalin élargit la fenêtre de transmission car, comme l'aluminium adopte une coordinence tétraédrique en se substituant au silicium, son incorporation fait diminuer la proportion d'oxygènes non-pontants [115].

Des transitions concernant des électrons liés à certains cations ( $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) présents dans le verre peuvent provoquer l'absorption du rayonnement ultraviolet. Pour un cation donné, la position de la bande

d'absorption dépend des propriétés des oxygènes qui l'entourent. Si ces oxygènes ont une grande propension à partager leurs électrons avec le cation, la fréquence de la bande d'absorption est fortement abaissée. À partir de ces observations, Duffy *et al.* [116] ont introduit la notion de « basicité optique » d'un verre. C'est un nombre proportionnel au déplacement que subit la fréquence d'absorption dans le verre par rapport à celle de l'ion libre. Duffy a montré que lorsqu'on connaît la composition d'un verre on peut évaluer la basicité optique en utilisant une table de coefficients. Chaque coefficient est propre à un oxyde et sa valeur est une fonction linéaire de l'électronégativité du cation de cet oxyde.

## 1.2. Les vibrations moléculaires

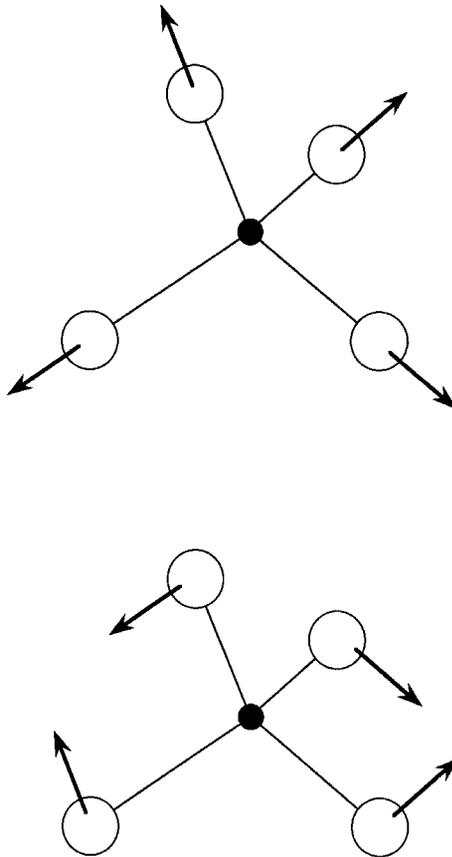
Les vibrations de groupes moléculaires dipolaires constituent la source d'absorption du rayonnement infra-rouge par un verre. Les atomes d'oxygène étant plus électronégatifs que ceux de silicium, les nuages électroniques sont beaucoup plus proches des noyaux de silicium que de ceux d'oxygène. On peut donc admettre que, dans un verre de silicate, le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est formé d'un cation  $\text{Si}^{4+}$  entouré de quatre anions  $\text{O}^{2-}$ , ces ions pouvant interagir avec le champ électromagnétique.

Les deux modes principaux de vibration du tétraèdre sont caractérisés l'un par l'élongation, l'autre par la rotation des liaisons Si—O (Fig. 3.2). La fréquence fondamentale des vibrations d'élongation se situe à  $0,34 \cdot 10^{14}$  Hz soit à une longueur d'onde de  $8,9 \mu\text{m}$ . Comme cette absorption est très forte, le premier harmonique, de fréquence double ( $\lambda = 4,5 \mu\text{m}$ ) produit déjà un effet très sensible. Lorsque le verre a plus d'1 mm d'épaisseur, on peut considérer qu'il est totalement absorbant dans l'infra-rouge au-delà de  $4,5 \mu\text{m}$  (Fig. 3.3).

Pour obtenir des verres plus transparents dans l'infra-rouge que les verres d'oxydes, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te. Les verres obtenus sont, en revanche, opaques dans le visible (Fig. 3.4).

Une autre méthode consiste à diminuer la force de liaison anion-cation. C'est ce qu'on réalise avec les verres de fluorures (Fig. 3.4).

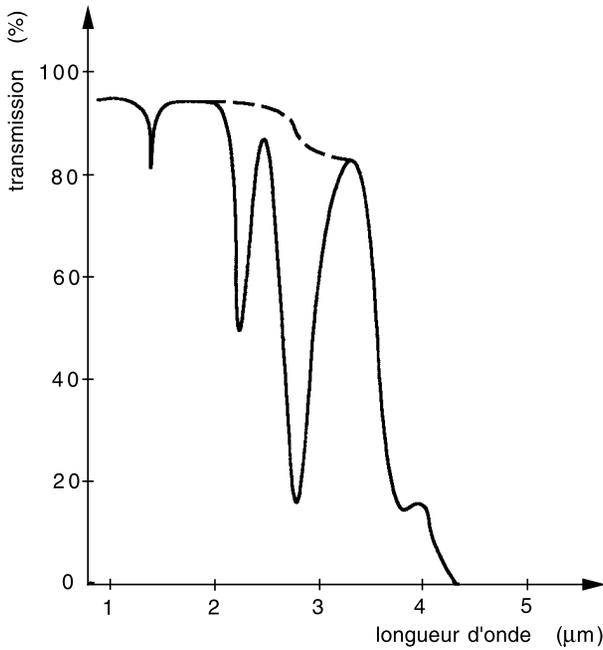
Lorsque le verre contient de l'eau, celle-ci s'insère dans le réseau vitreux sous forme de groupes OH. Les modes fondamentaux de vibration de la liaison O—H correspondent à des longueurs d'onde de  $2,9$  et  $3,6 \mu\text{m}$  (Fig. 3.3). Quand les teneurs en eau sont élevées, les harmoniques sont visibles sur le spectre d'absorption.



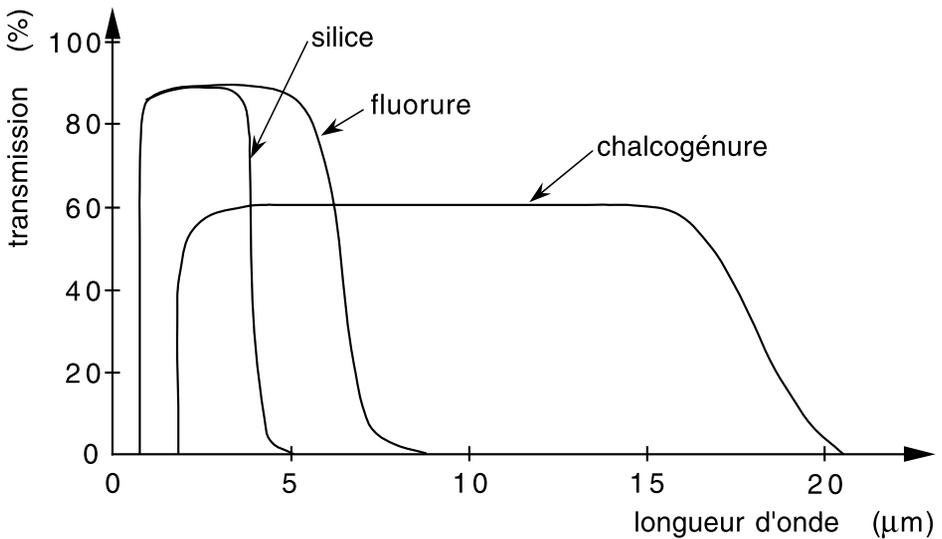
**Fig. 3.2.** Modes de vibration du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  qui interagissent avec le rayonnement infrarouge.

## 2. Transmission de la lumière visible. Les verres de couleur

Historiquement la production des verres teintés a largement précédé celle des verres incolores. La coloration a d'abord été exploitée à des fins esthétiques en bijouterie, flaconnage, gobeletterie et pour les vitraux. Les applications fonctionnelles et utilitaires des verres de couleur ne sont apparues que beaucoup plus tard.



**Fig. 3.3.** Transmission dans l'infrarouge d'une feuille de silice de 10 mm d'épaisseur. --- Silice à faible teneur en OH; — Silice à forte teneur en OH.



**Fig. 3.4.** Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures ( $53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$ ) et d'un verre de chalcogénures ( $\text{Te}_2 \text{ Se}_3 \text{ I As}_4$ ).

Lorsque, pour un rayonnement donné, le verre est absorbant, on définit son coefficient d'absorption  $\alpha$  par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha z)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I$  l'intensité transmise et  $z$  la distance parcourue par le rayonnement dans le verre.

Si l'absorption est due à la présence dans le verre d'un colorant en concentration  $c$ , il est utile d'introduire un coefficient d'extinction molaire  $\delta$ . Le pouvoir d'absorption est alors défini par :

$$\alpha = \delta c.$$

On exprime le plus souvent  $\delta$  en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Les colorants du verre sont très nombreux. La plupart sont de nature ionique et beaucoup produisent les mêmes teintes que lorsqu'ils sont présents dans les cristaux ou dans les solutions. D'autres teintes sont dues à des colloïdes. Enfin quelques unes sont produites par des solutions moléculaires.

Quelle que soit la nature du colorant, il est important de se rendre compte si la teinte produite dépend de la composition du verre et d'autres facteurs comme l'état d'oxydo-réduction ou la présence d'autres colorants.

## 2.1. Les colorants ioniques

On peut diviser les colorants ioniques en trois catégories : ceux dont la valence est constante, ceux dont l'état de valence dépend de l'état rédox<sup>(2)</sup> du verre et enfin ceux qui sont formés de l'association de deux espèces ioniques.

### 2.1.1. Les colorants ioniques à valence invariable

Les ions de certains éléments de transition comme  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  produisent de larges bandes d'absorption. La composition du verre peut influencer sur la coordinence de l'ion colorant ce qui entraîne une modification de la forme et de la position de la bande d'absorption. C'est ainsi que si un verre sodocalcique contient  $\text{Ni}^{2+}$  la coordinence de cet ion est mixte : 4 et 6 ; la couleur du verre est marron. Si  $\text{Li}^+$  remplace  $\text{Na}^+$ , la coordinence de  $\text{Ni}^{2+}$  est 4 et la couleur est jaune. Au contraire si  $\text{K}^+$  remplace  $\text{Na}^+$ , la coordinence de  $\text{Ni}^{2+}$  est 6 et la couleur est pourpre. Un autre exemple est

(2) Lorsqu'un métal pouvant prendre deux valences différentes est présent dans un verre, on exprime généralement l'état rédox du verre par le rapport des concentrations des deux ions métalliques, par exemple  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ .

fourni par  $\text{Co}^{2+}$  dont la coordinence 4 dans les verres alcalins produit la couleur bleue bien connue. En revanche, dans un verre de borate contenant peu d'alcalins, la coordinence est 6 et la couleur rose. La théorie quantique de ces effets qui reposent sur le caractère très directionnel des orbitales  $d$ , est appelée théorie des champs de ligands et a été développée par H. Bethe. Son application au verre est décrite en détail par Bates [117].

Un autre groupe de colorants ioniques à valence invariable est constitué par les ions des terres rares. Leurs bandes d'absorption sont étroites et de faible intensité et ne sont pas influencées par la composition du verre. Le plus connu est  $\text{Nd}^{3+}$ . Ce colorant est « dichroïque » : bleu pâle à faible concentration ou dans un verre de faible épaisseur, il apparaît pourpre en forte concentration ou dans un verre de forte épaisseur. On l'utilise pour les lunettes de protection des souffleurs de verre, car l'une de ses bandes d'absorption coïncide avec l'une des raies du doublet d'émission du sodium, ce qui lui permet d'absorber partiellement le rayonnement émis par la flamme du chalumeau. Le praséodyme (Pr) et l'erbium (Er) produisent respectivement des couleurs verte et rose.

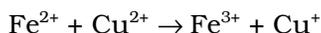
L'efficacité d'un colorant peut être caractérisée, pour une concentration et une épaisseur fixées, par la densité optique du verre définie par le logarithme décimal du facteur de transmission. À une teneur de 1 % et pour une épaisseur de 1 cm la densité optique a les valeurs suivantes :

$\text{Ni}^{2+}$	14,8 à 450 nm,
$\text{Co}^{2+}$	47,7 à 590 nm,
$\text{Nd}^{3+}$	0,93 à 584 nm et 0,74 à 573 nm.

Les colorants de terres rares ont, à l'exemple de  $\text{Nd}^{3+}$ , l'inconvénient d'avoir une faible absorption, et un coût élevé.

### 2.1.2. Les colorants ioniques à valence variable

Le tableau 3.I donne la liste des paires d'ions dont le rapport des concentrations dépend de l'état rédox du verre et de la présence d'autres couples rédox. L'ordre suivi sur cette liste est celui de la stabilité croissante de l'espèce oxydée. S'il y a deux couples rédox en présence dans le verre, la règle générale qui s'applique est que l'équilibre s'établit en faveur de l'état oxydé du couple inférieur et de l'état réduit du couple supérieur. Il en résulte que l'état oxydé d'un couple ne peut coexister avec l'état réduit d'un couple situé plus bas dans le tableau 3.I. C'est ainsi qu'il n'est pas possible de renforcer le bleu de  $\text{Fe}^{2+}$  avec le bleu de  $\text{Cu}^{2+}$  car la réaction

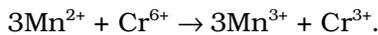


est quasi totale.

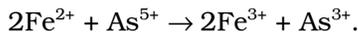
**Tableau 3.1.** *Couples rédox employés pour la coloration et la décoloration (les densités optiques sont données pour une concentration de 1 % et une épaisseur de verre de 1 cm).*

Densité optique en nm	Couleur état oxydé < = > état réduit couleur	Densité optique en nm
2550 à 370	jaune Cr <sup>6+</sup> < = > Cr <sup>3+</sup> vert	6,4 à 450 5,9 à 650
4 à 490	pourpre Mn <sup>3+</sup> < = > Mn <sup>2+</sup> jaune très pâle	0,04 à 430
700 à 240	(U.V.) Ce <sup>4+</sup> < = > Ce <sup>3+</sup> (U.V.)	100 à 314
	jaune-marron V <sup>5+</sup> < = > V <sup>3+</sup> vert	
3 à 780	bleu Cu <sup>2+</sup> < = > Cu <sup>+</sup> incolore	
	incolore As <sup>5+</sup> < = > As <sup>3+</sup> incolore	
	incolore Sb <sup>5+</sup> < = > Sb <sup>3+</sup> incolore	
1,3 à 380	jaune Fe <sup>3+</sup> < = > Fe <sup>2+</sup> bleu	9,1 à 1050
	incolore Sn <sup>4+</sup> < = > Sn <sup>2+</sup> incolore	

En revanche, il est bien connu que la coloration pourpre de Mn<sup>3+</sup> est renforcée par la présence de traces de chrome. En effet :



L'application la plus importante de l'équilibre de ces « doubles couples » est la « décoloration chimique ». De tous temps, les verriers ont eu à remédier à la présence de l'oxyde de fer dans les matières premières. Cette impureté confère un aspect verdâtre au verre qui, autrement, serait incolore. Puisque la coloration jaune due à Fe<sup>3+</sup> est bien moins intense que la coloration bleue produite par Fe<sup>2+</sup>, on peut décolorer « chimiquement » le verre en oxydant Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>. Cette opération s'effectue par exemple en ajoutant au mélange vitrifiable As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un oxydant comme un nitrate pour assurer la présence de As<sup>5+</sup> ou Sb<sup>5+</sup> :



On suppose que l'antimoine qu'on a trouvé dans des verres du Moyen-Orient qui dataient de la seconde partie du II<sup>e</sup> siècle servait déjà de décolorant [118].

La décoloration au manganèse est également très ancienne. On utilisait jadis en Occident les cendres de bois de hêtre, « le savon du verrier », car ces cendres contiennent du dioxyde de manganèse. L'usage du manganèse d'origine minérale remonte au XIII<sup>e</sup> siècle. Le verre à bouteilles « mi-blanc » est décoloré au manganèse, les anciens verres à vitres également.

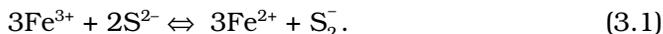
On associe souvent à la décoloration chimique du verre une décoloration « physique » qui consiste à ajouter la teinte complémentaire. Pour compenser la teinte jaune résiduelle due à  $\text{Fe}^{3+}$ , on introduit du rose de sélénium et du bleu de cobalt ou de néodyme.

### 2.1.3. La coloration par des complexes ioniques

Il peut exister dans le verre des colorations particulièrement intenses dues aux présences simultanées de deux espèces ioniques.

– La teinte ambre

La couleur ambre apparaît dans un verre réduit qui contient à la fois du fer et du soufre. L'une de ses principales applications concerne le verre de pharmacie car en plus de l'absorption du bleu, elle a une fonction de filtre anti-UV. L'élément qui paraît jouer le rôle essentiel est  $\text{Fe}^{3+}$  qui existe en faible concentration dans un verre modérément réduit. L'autre ion impliqué est  $\text{S}^{2-}$ . Selon Schreiber *et al.* [119],  $\text{Fe}^{3+}$  oxyderait deux  $\text{S}^{2-}$  pour former l'ion  $\text{S}_2^-$  que ces auteurs ont appelé le « super-sulfure » et qui serait le chromophore :



La réaction (3.1) est réversible. Le chromophore n'est stable que si l'agent oxydant  $\text{Fe}^{3+}$  est en excès dans le bain de verre par rapport aux ions  $\text{S}^{2-}$ . L'équilibre varie selon l'histoire thermique du verre. La teinte ambre est plus foncée lorsque le verre est recuit que lorsqu'il est trempé. On peut penser que l'équilibre se déplace vers la droite lorsque la température décroît. Ainsi, un refroidissement rapide fige l'équilibre plus à gauche qu'un refroidissement lent.

On obtient une autre teinte ambre en remplaçant le fer par le molybdène.

– Le bronze de sélénium

La couleur bronze est utilisée dans les vitrages pour le bâtiment, l'ameublement et parfois aussi pour l'automobile. Cette teinte apparaît lorsque le verre contient du fer et du sélénium. Différentes interprétations concernant la nature du chromophore ont été proposées. On pourrait penser qu'il est l'analogue de l'ambre sulfoferrique. Schreiber *et al.* [120] suggèrent au contraire que le sélénium, à l'inverse du soufre, subit non pas une oxydation par  $\text{Fe}^{3+}$  mais une réduction par  $\text{Fe}^{2+}$ , laquelle produit un polysélénium  $\text{Se}_x^{2-}$  :



où  $x$  est le nombre d'atomes dans la chaîne de l'ion sélénium formé par le transfert d'électrons. Ainsi, selon cette hypothèse, c'est le polysélénium qui jouerait le rôle de chromophore.

### 2.1.4. Association de cations

Il existe des complexes ioniques colorants qui résultent de l'association de deux cations différents. Par exemple, en présence de cérium,  $Pb^{2+}$  donne une teinte marron,  $Cu^{2+}$  une teinte turquoise,  $Ti^{4+}$  produit un verre jaune très efficace pour la protection contre les UV. Par ailleurs une association de fer et de titane donne une teinte rappelant le verre ambre classique.

## 2.2. Coloration par les solutions moléculaires

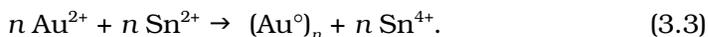
Si dans un verre à l'état oxydé et ne contenant pas plus de 0,05 % de fer on introduit du sélénium élémentaire, le verre prend une teinte rose-orange, d'autant plus rose que le verre contient du potassium. Cette teinte est utilisée en gobeletterie et pour les miroirs.

## 2.3. Les solutions colloïdales

Il n'est pas possible d'obtenir un verre de teinte rouge à partir d'un colorant ionique ou moléculaire. Les colorations rouge et rubis des verres sont dues à des suspensions colloïdales de métaux, d'oxydes ou de semi-conducteurs. Le seuil de fréquence de la bande d'absorption et donc la couleur du verre dépendent de la taille et de la conductivité des particules. La théorie de diffusion de Mie [121] permet de retrouver quantitativement le spectre d'absorption expérimental.

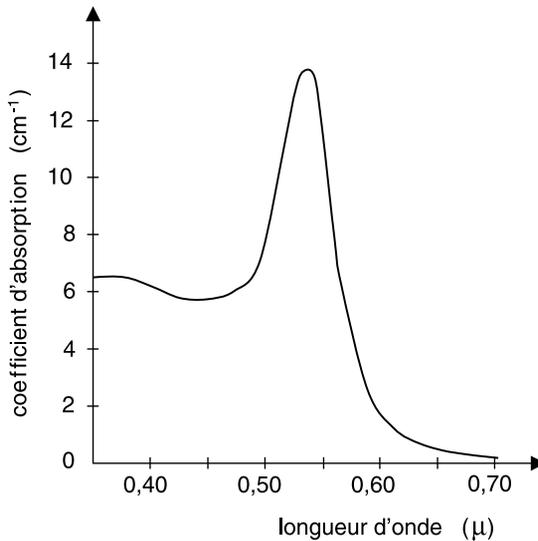
### 2.3.1. Le rubis à l'or

Le rubis à l'or a été mis au point vers la fin du XVII<sup>e</sup> siècle par deux alchimistes : Cassius et Kunckel [121a]. La teinte est obtenue par l'introduction, dans le mélange vitrifiable, de sels d'or et d'étain et d'un réducteur qui assure la présence de  $Sn^{2+}$ . Aux températures de formage, le verre est de couleur jaune paille. La teinte rubis se développe, vers 600 °C, pendant la cuisson, lorsque les atomes d'or s'agglomèrent pour former des particules colloïdales (Fig. 3.5). La réaction de réduction et de précipitation s'écrit :



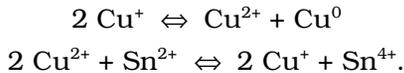
### 2.3.2. Le rubis au cuivre

Le rubis au cuivre était déjà connu au Moyen Âge. On le trouve dans les vitraux des cathédrales. Il est vraisemblable qu'à l'origine on l'obtenait

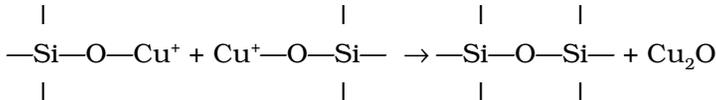


**Fig. 3.5.** Spectre d'absorption d'un verre contenant des particules d'or de 20 nm de diamètre ; d'après [121].

sans étain, mais la présence de Sn<sup>2+</sup> facilite grandement la formation des colloïdes. Lorsque dans une composition verrière on a introduit CuO et SnO<sub>2</sub>, les niveaux des équilibres entre les concentrations ioniques, observés par spectroscopie, peuvent être interprétés à l'aide de deux équations redox simultanées :



S'il y a excès d'ions Cu<sup>+</sup> par rapport à Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> précipite et il y a formation de colloïdes de Cu<sub>2</sub>O :



Ce sont ces colloïdes qui sont responsables de la couleur rubis [122].

Sn<sup>2+</sup> joue le rôle de « tampon redox » en maintenant en excès la teneur de Cu<sup>+</sup> par rapport à Cu<sup>2+</sup>, ce qui favorise la précipitation de Cu<sub>2</sub>O.

### 2.3.3. Les solutions colloïdales de semi-conducteurs

La solution colloïdale de CdSe donne une teinte rouge brillante. Le sulfate de cadmium colloïdal produit pour sa part une coloration jaune qui fut longtemps utilisée en France pour les phares d'automobiles. Ces deux

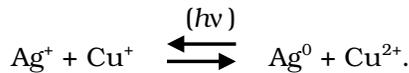
teintes sont obtenues à l'aide de zinc à l'état métallique qui joue le rôle de réducteur :



Il est vraisemblable que  $\text{Zn}^{2+}$ , qui a une grande affinité pour  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{Se}^{2-}$ , joue le rôle de tampon vis-à-vis des activités de ces deux ions, ce qui facilite le développement de la teinte.

### 2.3.4. Les verres photochromiques

Certaines compositions de verre contenant de petites quantités de chlorure d'argent et d'ions  $\text{Cu}^+$  subissent, à la suite d'un traitement thermique, une séparation de phases telle que le chlorure d'argent se concentre sous forme de particules de 20 nm environ dans l'une des phases. Lors d'une exposition de ce type de verre à la lumière, une réaction de réduction et de précipitation se produit :



Les particules d'argent métallique entraînent l'opacification du verre. Lorsque cesse l'éclairement du verre, la réaction d'oxydo-réduction s'inverse, les ions argent se reforment et se lient de nouveau aux ions chlorure car les particules sont restées en contact [123]. Il est à noter que le degré d'assombrissement du verre dépend des vitesses relatives des deux réactions antagonistes : la photoréduction de  $\text{Ag}^+$  et l'oxydation de  $\text{Ag}^0$ . La première est fonction de l'intensité de la lumière alors que la cinétique de la seconde est liée à la température. Il en résulte que, pour un éclairement donné, l'assombrissement diminue lorsque la température augmente. Ainsi les verres photochromiques connaissent un grand succès en lunetterie, mais en revanche, l'effet de température que l'on vient d'évoquer rend difficile leur emploi pour les vitrages.

## 2.4. Opalescence

L'opalescence, que l'on utilise souvent dans la verrerie de table, le flaconnage, l'éclairage et pour le verre des thermomètres, est généralement obtenue par une précipitation de microcristaux de fluorure de calcium, de fluorure de sodium ou de sulfure de zinc. Par exemple on ajoute environ 5 % de spath-fluor ( $\text{CaF}_2$ ) à une composition sodocalcique. La précipitation se produit lors du refroidissement qui suit le formage.

## 2.5. Les verres filtrants

On cherche parfois à modifier le spectre de transmission pour des raisons fonctionnelles et non simplement esthétiques. Nous avons déjà mentionné l'emploi, en France, du sulfure de cadmium pour les phares d'automobiles. Dans la plupart des cas on cherche à absorber le rayonnement ultraviolet ou le proche infrarouge.

Le cérium est particulièrement utilisé en lunetterie pour la protection des yeux contre les UV du soleil. Les deux ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  ont l'avantage de ne pas absorber la lumière visible.

À certaines compositions fournissant des teintes traditionnelles, on ajoute fréquemment une protection anti-UV au moyen du chromophore ambre  $\text{FeS}$  ; c'est le cas des teintes « champagne » et « feuille morte » utilisées en bottellerie et en pharmacie.

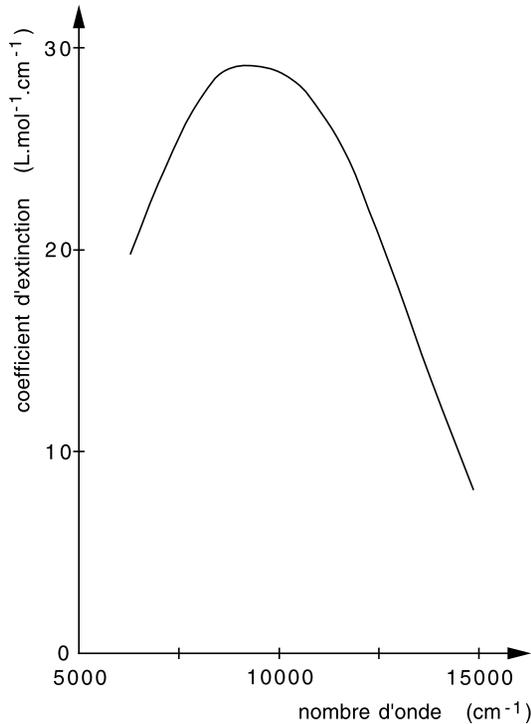
Pour absorber le rayonnement du proche infrarouge, l'unique chromophore réellement utilisé est  $\text{Fe}^{2+}$ . L'absorption due à cet ion est très forte autour de  $1\ \mu\text{m}$ , mais déborde largement dans le spectre visible (Fig. 3.6) ce qui produit une coloration bleue souvent gênante. Dans le cas des filtres thermiques, comme ceux qu'on utilise dans les lampes de projection cinématographique pour protéger la pellicule de la chaleur de la source lumineuse, le problème est résolu par l'emploi d'un verre de phosphate. Le changement d'environnement de  $\text{Fe}^{2+}$  entraîne un transfert de la bande d'absorption vers les fréquences plus basses si bien que le verre devient à peu près incolore. Cette solution n'est malheureusement pas transposable pour les vitrages d'automobiles ou pour le bâtiment, à cause notamment de l'attaquabilité du verre au phosphate par l'eau.

Pour les vitrages d'automobiles, il importe de conserver dans le visible une transmission suffisante qu'on appelle « luminance » en colorimétrie. C'est pourquoi on s'efforce d'élever le plus possible le rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ , tout en évitant la formation de sulfures, ce qui ferait apparaître la couleur ambre.

On peut aussi réduire le rapport de la transmission énergétique à la luminance en agissant, non pas sur la nature des oxydes formateurs, mais sur les oxydes modificateurs. La diminution de l'intensité de champ due au remplacement de  $\text{Na}_2\text{O}$  par  $\text{K}_2\text{O}$  ou de  $\text{MgO}$  par  $\text{CaO}$  entraîne un déplacement de l'absorption vers l'infrarouge [125].

## 2.6. Les teintes industrielles

Parmi la variété de colorations offertes par la chimie et que nous avons évoquées, le nombre de teintes produites industriellement par les verriers



**Fig. 3.6.** Spectre d'absorption de Fe dans le verre 3 Na<sub>2</sub>O - 7 SiO<sub>2</sub> ; d'après [124].

est limité. En effet chaque changement de teinte dans les fours de fusion continue entraîne une perte de temps de production et de matière première. Le tableau 3.II indique les systèmes de coloration utilisés pour les teintes les plus courantes.

### 3. Réfraction et réflexion

On appelle indice de réfraction  $n$  d'un milieu le rapport des vitesses de propagation de la lumière dans le vide et dans ce milieu. Dans le verre la lumière se propage moins vite que dans le vide. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est, comme dans le vide, déterminée par la propagation des oscillations du champ

**Tableau 3.II.** *Teintes verrières industrielles.*

	Teinte	colorants
Verre plat	Verte ou bleue-verte	Oxydes de fer dont au moins 25 % de FeO
	Bronze	Système Fe-Se + traces de CoO
	Grise	Système Fe-Se + oxydes de Co et Cr
	Rose	Se
Verre creux	Ambre ( <i>bière, cidre, apéritifs</i> )	Système Fe-S
	Verte ( <i>champagne, vin, bière</i> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + traces de NiO
	Verte filtrante ( <i>champagne, vin, bière</i> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ambre Fe-S
	Feuille morte oxydée ( <i>vin</i> )	Oxydes de fer + MnO <sub>2</sub>
	Feuille morte réduite ( <i>vin</i> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + traces d'ambre Fe-S
	Cognac (vert-jaune)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiO

électrique. Mais la vitesse de cette propagation est, dans le verre, conditionnée par la présence de couples ion/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse. Chacun de ces dipôles est soumis à la fois au champ électrique macroscopique de l'onde lumineuse et aux champs locaux produits par les dipôles qui l'entourent. Ce processus s'appelle « polarisation diélectrique ». Le déplacement de charges qu'il implique consomme du temps. La déformation d'un nuage électronique se produit en environ  $10^{-15}$  s et le déplacement d'un ion à l'intérieur de son puits de potentiel demande à peu près  $10^{-13}$  s. Plus la polarisabilité  $\alpha$  et la concentration  $N$  des dipôles sont grandes, plus l'onde lumineuse est ralentie c'est-à-dire plus  $n$  est grand. C'est ce qu'exprime quantitativement l'équation de Lorentz-Lorenz [126] :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 12\pi 10^9 \sum N_i \alpha_i.$$

La contribution de chaque dipôle n'est effective qu'à condition que la période des oscillations lumineuses soit plus longue que le temps nécessaire à sa polarisation, si bien que  $n$  varie avec la fréquence de la lumière. C'est le phénomène de la **dispersion lumineuse**. On caractérise la dispersion des verres par la constringence  $v$  ou nombre d'Abbe défini par :

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

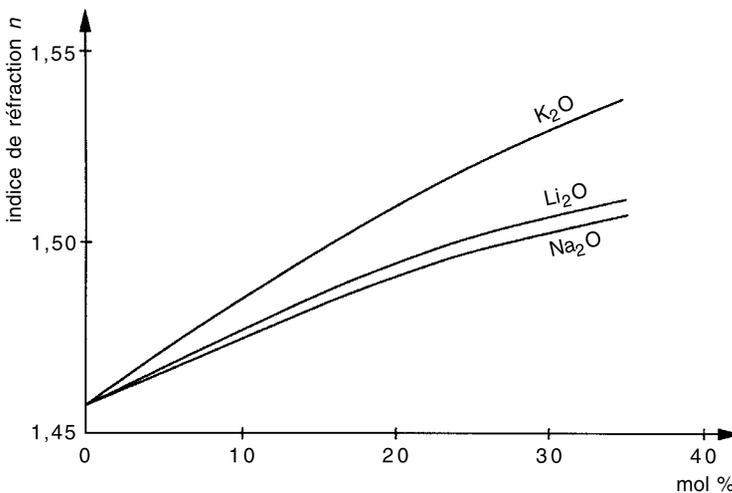
où  $n_D$  est l'indice pour la raie jaune ( $\lambda_D = 589,6$  nm) du spectre d'émission du sodium et  $n_F$  et  $n_C$  respectivement les indices pour les raies bleue ( $\lambda_F = 486,1$  nm) et rouge ( $\lambda_C = 656,3$  nm) du spectre de l'hydrogène. Plus  $v$  est grand, moins le verre est dispersif.

### 3.1. Effet de la composition des verres

Puisque, selon la théorie électromagnétique, l'indice augmente avec le nombre de dipôles et leur polarisabilité, on doit s'attendre à ce que les verres riches en oxydes formateurs, dont les oxygènes pontants sont peu polarisables, aient un indice faible. En particulier, la présence de  $P_2O_5$  abaisse l'indice car les oxygènes qui font partie des tétraèdres  $[PO_4]$  sont très peu polarisables à cause du champ de force intense de  $P^{5+}$ . Pour la silice  $n_D = 1,459$  et pour le verre sodocalcique,  $n_D = 1,520$ .

L'introduction d'oxydes modificateurs fait augmenter l'indice [21] car la polarisabilité des oxygènes non-pontants est plus grande que celle des oxygènes pontants. Plus le cation modificateur est petit, moins l'oxygène voisin est polarisable, mais aussi moins grande est sa contribution au volume molaire. Ces deux effets agissent en sens contraire et font que l'indice du verre au sodium est à la fois plus petit que l'indice du verre au potassium, à cause de la moins grande polarisabilité des oxygènes non-pontants et plus petit que l'indice du verre au lithium, à cause du plus petit nombre d'oxygènes par unité de volume (Fig. 3.7).

$F^-$  est moins polarisable que  $O^{2-}$ ; l'introduction de fluor abaisse donc l'indice. Les métaux lourds impliquent une grande densité électronique. Leur présence élève donc l'indice qui est généralement bien corrélé avec la masse volumique.



**Fig. 3.7.** Variation de l'indice de réfraction du verre selon la teneur en oxydes alcalins ; d'après [21].

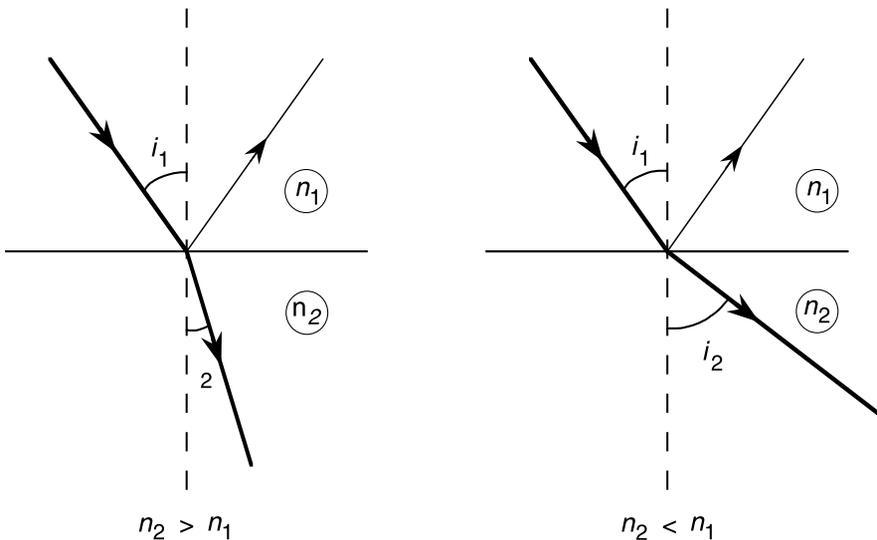
### 3.2. Verres et systèmes optiques

Quand un rayon lumineux passe d'un milieu 1 à un milieu 2, le changement de vitesse de propagation entraîne la réfraction c'est-à-dire le changement de direction du rayon. La réfraction obéit à la loi de Descartes

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les deux indices de réfraction. Les angles  $i_1$  et  $i_2$  que fait, dans les deux milieux, avec la normale à la surface de séparation, le rayon lumineux, sont appelés angles d'incidence et de réfraction (Fig. 3.8). Le milieu 2 est dit plus ou moins réfringent que le milieu 1 selon que le rayon se rapproche ou s'éloigne de la normale.

La réfraction de la lumière quand elle pénètre dans le verre est à la base du développement de l'industrie optique. Les premières lentilles sphériques ont permis de rendre la vision nette aux myopes et aux presbytes. Elles ont donné naissance aussi à une première génération d'instruments d'optique dont l'exemple le plus fameux est la lunette que construisit Galilée avec des lentilles polies par des artisans hollandais. Muni de cet instrument, il fit, en quelques mois, des découvertes qui permirent à l'astronomie des progrès extraordinaires. Il démontra notamment l'existence, le 7 janvier 1610, des satellites de Jupiter. La même année il confirma l'hypothèse de Démocrite selon laquelle la voie lactée est formée d'une multitude d'étoiles.



**Fig. 3.8.** Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux à la surface de séparation de deux milieux transparents.

Mais rapidement on s'est heurté aux problèmes de la qualité de l'image obtenue avec les dispositifs optiques.

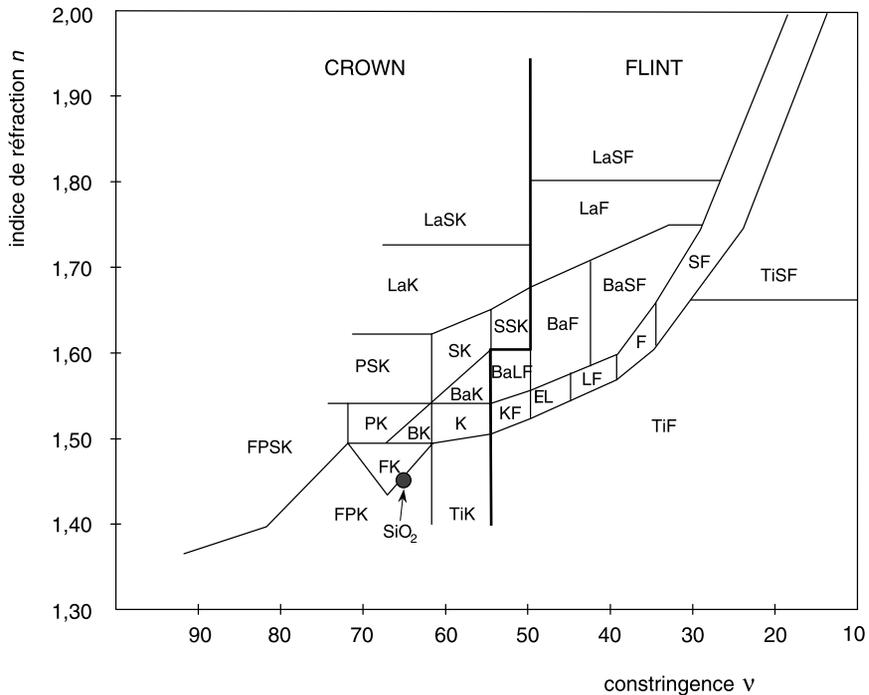
La première catégorie de défauts, qu'on appelle aberrations chromatiques, venait du fait que les images données par les diverses couleurs du spectre ne coïncidaient pas, par suite du phénomène de dispersion au début de la section 3 évoqué. La solution est décrite pour la première fois par un astronome amateur anglais du XVIII<sup>e</sup> siècle, Chester Moor Hall, qui se rendit compte en 1733 qu'un verre contenant des métaux lourds comme le plomb possède à la fois un fort indice et une dispersion élevée. Il eut alors l'idée de réaliser un objectif « achromatique » en associant deux lentilles, une convexe en verre léger et une concave en verre lourd au plomb, la seconde compensant au moins partiellement le chromaticisme apporté par la première. Cette combinaison fut réinventée en 1758 par un opticien, J. Dollond, qui la breveta et en tira beaucoup de profit.

En 1846, un industriel, Carl Zeiss, ouvrit une usine de construction d'instruments d'optique à Iéna. Il avait remarqué les travaux sur la théorie de la formation des images optiques publiés par un universitaire de 26 ans, Ernst Abbe. Il l'engagea, en 1866, comme directeur des recherches. Deux ans plus tard, celui-ci inventa l'objectif « apochromatique », une combinaison de lentilles qui apportait un progrès décisif par rapport au système achromatique de Moor Hall. Dans ses publications suivantes, Abbe montra que les performances des instruments progresseraient largement si les constructeurs pouvaient disposer d'une gamme de verres plus étendue. Vers 1880, un jeune chimiste, Otto Schott, dont la famille possédait une verrerie en Westphalie, adressa à Abbe un lot de nouveaux verres qu'il avait spécialement préparé. C'est ainsi que débuta une collaboration très féconde entre Abbe, Schott et Zeiss qui dura jusqu'à la mort de ce dernier, en 1888. Schott installa sa verrerie à Iéna, en 1882, pour être plus près d'Abbe et de Zeiss. Il élaborait des séries de verres en changeant empiriquement les compositions. Ensuite Abbe mesurait les propriétés des verres et Zeiss réalisait les optiques avec les verres les mieux adaptés. Schott réalisa des tableaux de coefficients propres à chaque oxyde pour prévoir la grandeur d'une propriété d'un verre à partir de sa composition. Ce développement permit à Schott de mettre sur le marché une large panoplie de verres d'optique et lui assura un monopole jusqu'au début de la première guerre mondiale.

Les fabricants d'instruments utilisent aujourd'hui une palette de compositions encore plus étendue et dont les indices sont compris entre 1,4 et 2,2 et les constringences entre 15 et 90 (Fig. 3.9 et Tab. 3.III). Les opticiens appellent respectivement *crown* et *flint* les verres à forte et à faible constringence. On trouvera, dans les chapitres 5 section 2 et 7 section 1, des informations sur les origines anglaises de ces termes.

**Tableau 3.III.** Différentes catégories des verres d'optique.

Crown		Flint	
Désignation	Verre	Désignation	Verre
LaSK	Crown lourd au lanthane	LaSF	Flint lourd au lanthane
LaK	Crown au lanthane	LaF	Flint au lanthane
SSK	Crown extra lourd	BaSF	Flint lourd au baryum
SK	Crown lourd	BaF	Flint au baryum
PSK	Crown lourd au phosphate	BaLF	Flint léger au baryum
PK	Crown au phosphate	SF	Flint lourd
BaK	Crown au baryum	F	Flint
K	Crown	LF	Flint léger
FPSK	Crown lourd au fluophosphate	LLF	Flint extra léger
FPK	Crown au fluophosphate	KF	Flint crown
FK	Crown au fluor	TiF	Flint au titane
BK	Crown au bore		



**Fig. 3.9.** Les principales catégories de verres d'optique représentées dans le diagramme  $(n, v)$ . Les notations sont explicitées dans le tableau 3.III.

$\text{Te}^{4+}$  conduit à un indice élevé et à une forte dispersion de même que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ . Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{La}^{3+}$  augmentent l'indice mais peu la dispersion. Les verres qui ont le plus faible indice et la plus faible dispersion contiennent du fluor et/ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Lorsqu'un cation est introduit dans une composition verrière, la dispersion qu'il confère à l'indice de réfraction est corrélée à la basicité optique du réseau (Sect. 1). Selon la valeur de celle-ci, la position de la bande d'absorption dans l'ultraviolet est plus ou moins proche de la limite du spectre visible. Or, ainsi que le montre la théorie électromagnétique, la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est d'autant plus rapide que la bande d'absorption est plus proche.

L'autre catégorie de défauts qu'il a fallu éliminer est particulièrement gênante dès que l'on cherche, pour obtenir des images lumineuses, à réaliser des systèmes optiques de forte ouverture. En effet, les rayons marginaux qui correspondent à de grands angles d'incidence, ont des chemins optiques qui peuvent avoir des longueurs sensiblement différentes de ceux des rayons paraxiaux ce qui altère la qualité des images. La réduction de ces « aberrations géométriques » a été réalisée lorsqu'on a su tailler des lentilles à surfaces sphériques.

Les lois de Fresnel permettent de connaître la fraction  $R$  de l'énergie de la lumière incidente qui est réfléchiée par une surface de verre polie d'indice de réfraction  $n$ . En incidence normale,  $R = ((n - 1)/(n + 1))^2$ . L'énergie réfléchiée augmente avec l'incidence ; elle atteint 100 % en incidence rasante. Pour le verre sodocalcique  $n \approx 1,52$ , en incidence normale,  $R = 0,04$ . Par conséquent la fraction de l'énergie lumineuse transmise par une feuille de verre dans l'air ne peut excéder 92 %.

Depuis 50 ans les développements des enceintes à vide ont permis d'obtenir sur le verre par évaporation thermique puis par pulvérisation cathodique des films d'épaisseur contrôlée qui éliminent, par interférences dans un domaine spectral choisi, la lumière réfléchiée. On a pu ainsi concevoir des systèmes optiques constitués de nombreuses lentilles qui restent très lumineux. Récemment ces dépôts de couches minces ont été appliqués à de grandes feuilles de verre pour réaliser des vitrages anti-reflets.

## 4. Optique non linéaire

Depuis l'invention du laser, on a constaté expérimentalement que lorsque, dans un milieu transparent, l'éclairement énergétique  $I$  est très intense, les polarisations induites dans les systèmes microscopiques que contient ce milieu s'écartent du régime linéaire valable en champ faible.

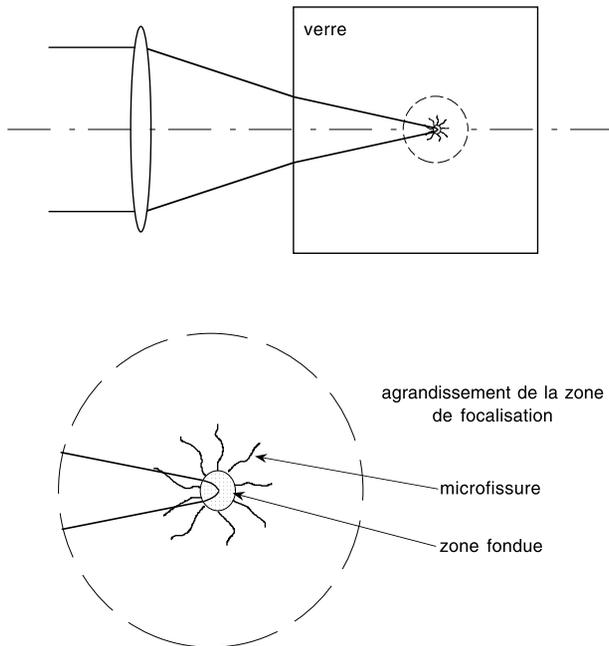
Il en résulte que l'indice de réfraction macroscopique  $n$  dépend de l'éclairement :

$$n = n_0 + \gamma I$$

$n_0$  est l'indice en champ faible et  $\gamma$  est appelé le coefficient d'indice non linéaire. Pour la silice,  $\gamma = 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  à  $\lambda = 1060 \text{ nm}$ . Il a été montré [127] que les verres présentent un effet non linéaire d'autant plus élevé qu'ils sont plus dispersifs. Ce phénomène est probablement lié à la présence plus ou moins grande dans le verre d'ions métalliques polarisables.

Le comportement non linéaire joue un rôle dans le choix des compositions verrières pour laser, car il entraîne l'auto focalisation du faisceau. La forte densité de photons peut provoquer la fusion locale du verre par l'absorption du rayonnement. Avec un laser émettant à  $1,06 \mu\text{m}$  des impulsions de quelques nanosecondes et dont la puissance est de l'ordre de quelques  $\text{GW} \cdot \text{mm}^{-2}$ , on peut effectuer soit une gravure soit un marquage contrôlé dans la masse du verre [128] (Fig. 3.10).

Si la densité de photons dépasse quelques  $\text{TW} \cdot \text{mm}^{-2}$ , deux autres phénomènes couplés d'optique non linéaire se manifestent : l'absorption



**Fig. 3.10.** Principe du marquage intérieur du verre par laser.

multiphoton et la photo-ionisation en avalanche. Le premier de ces processus se déroule lorsque deux ou plusieurs photons sont présents au même point, au même instant à  $10^{-15}$  s près. Dans ce cas, les énergies des photons s'additionnent et l'énergie résultante peut être suffisante pour provoquer la libération d'un électron même si la matière est transparente au rayonnement incident. Sous l'action du second processus, les électrons libérés par le premier sont accélérés par le champ électromagnétique de la lumière incidente et leur énergie cinétique est transmise aux électrons voisins. La conjugaison de ces deux phénomènes provoque la destruction du réseau vitreux et la vaporisation de la matière qui se déroule à une vitesse telle que les phonons n'ont pas le temps de transmettre la chaleur à l'environnement de la zone ionisée. L'énergie lumineuse est ainsi entièrement consommée dans le phénomène d'ablation de la matière.

Pour l'usinage du verre on utilise un laser de longueur d'onde 780 nm émettant des impulsions de 150 fs à une fréquence de l'ordre du kHz [129]. Le constructeur revendique une précision de gravure meilleure qu'un micromètre. En outre le marquage du verre sous sa surface peut être réalisé par ajustement de la focalisation du laser.

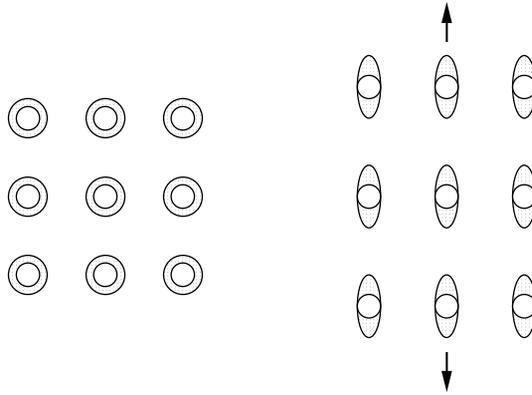
En 1988, on montra qu'une fibre optique de silice émet un rayonnement vert lorsqu'elle est éclairée par un laser infra-rouge très intense [130] Cette « génération du second harmonique » provenant d'un milieu isotrope comme l'est la silice parut très surprenante. On a suggéré d'expliquer ce phénomène complexe à partir de l'existence de centres de couleur dans la silice [131].

## 5. Effet photoélastique

Lorsque le verre est soumis à des contraintes mécaniques, ses atomes se rapprochent selon la direction d'une contrainte de compression et s'éloignent selon la direction d'une contrainte de traction. En outre [132], par suite des déplacements relatifs des atomes, leurs nuages électroniques se déforment selon les directions des contraintes principales (Fig. 3.11). Le verre sous contrainte est ainsi, pour ces deux raisons, devenu anisotrope. Son indice de réfraction change selon l'angle que fait la direction du vecteur électrique de l'onde lumineuse avec la direction de la contrainte. L'amplitude  $\Delta n$  de cette variation s'appelle « biréfringence » :

$$\Delta n = C (\sigma_1 - \sigma_2)$$

où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les contraintes principales.  $C$  est la constante de photoélasticité ou constante de Brewster.  $C$  varie selon la composition du verre. Pour la silice,  $C = 3,52 \text{ TPa}^{-1}$  et pour le verre sodocalcique,  $C = 2,60 \text{ TPa}^{-1}$ .



**Fig. 3.11.** Changement des distances interatomiques et déformation des nuages électroniques dans un solide soumis à une contrainte mécanique de traction ; d'après [132].

Il existe un verre qu'on appelle verre de Pockels pour lequel, lorsqu'il est contraint, la biréfringence due au déplacement des atomes compense exactement celle due à la déformation des nuages électroniques. Pour ce verre qui contient environ 75 % de PbO, l'effet photoélastique est nul [133].

La biréfringence du verre disparaît lorsque les contraintes qui l'ont produite sont supprimées. Son intensité reste toujours faible : quelques  $10^{-4}$  au maximum. L'unique circonstance où l'on peut remarquer ce phénomène survient en observant avec des lunettes Polaroid la glace arrière en verre trempé d'une voiture éclairée par le soleil couchant. Sinon elle n'est guère perceptible dans la vie courante. En revanche, puisque le verre est transparent, elle peut être mesurée à l'aide de dispositifs optiques utilisant la lumière polarisée. Elle est alors à la base de la détermination non destructive des contraintes dans les pièces de verre [103], notamment des contraintes permanentes dues aux traitements thermiques, trempé ou recuisson.



## 1. Propriétés thermiques

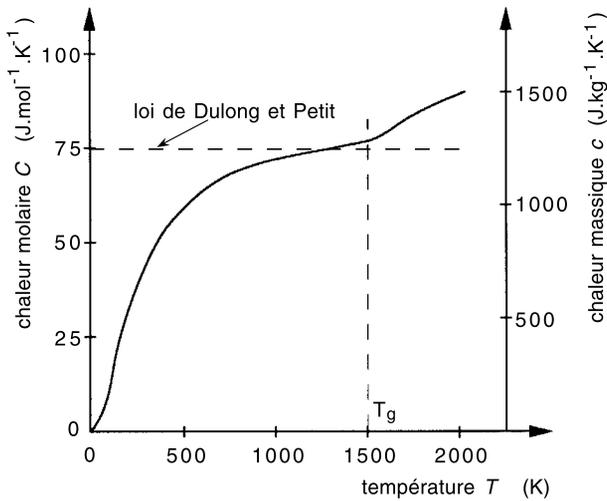
Sous l'expression « propriétés thermiques » on englobe l'ensemble des caractéristiques physiques qui jouent un rôle dans le transfert de chaleur à travers le verre.

### 1.1. Chaleur massique

Dans un solide, l'énergie thermique est la manifestation de l'intensité des vibrations atomiques. On l'appelle souvent « agitation thermique » car elle est la superposition plus ou moins chaotique d'un grand nombre de vibrations couvrant à peu près tout le spectre des fréquences. Suivant les lois de la thermodynamique classique, l'énergie thermique vaut  $3kT$  ou  $3RT$  selon qu'on la rapporte à un atome ou à une mole d'atomes.  $T$  est la température absolue,  $k$  la constante de Boltzmann et  $R$  la constante des gaz parfaits. La chaleur spécifique d'une mole d'atomes qui est la dérivée de son énergie thermique par rapport à la température, vaut simplement  $3R$  : c'est la loi de Dulong et Petit. Pour un composé solide dont la molécule est constituée de  $n$  atomes, la chaleur molaire vaut  $3nR$ .  $\text{SiO}_2$  étant triatomique, la chaleur molaire  $C$  de la silice devrait dans le cadre de cette théorie, prendre la valeur  $C = 3 \times 3R = 74,85 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Expérimentalement (Fig. 4.1) on observe que  $C$  croît de manière monotone avec  $T$  et que la valeur de Dulong et Petit n'est rencontrée qu'à 1000 K environ. Depuis les travaux de Debye on admet que la loi de Dulong et Petit ne s'applique qu'aux solides à haute température lorsque tous les modes de vibration sont excités. Un mode de fréquence  $\omega$  n'est excité que si  $T > \theta$ , avec

$$\theta = h/k\omega$$

où  $h$  est la constante de Planck. Si donc un solide est refroidi, les modes de vibration s'évanouissent les uns après les autres et  $C$  tend vers 0. Si en



**Fig. 4.1.** Variation de la chaleur molaire de la silice en fonction de la température.

revanche, on élève la température d'un verre au-delà de la transition vitreuse, la substance devient liquide et les atomes n'ont plus de position fixe. Ils peuvent choisir à chaque température un site parmi plusieurs correspondant à différents niveaux d'énergie. Dans un liquide, un apport extérieur de chaleur sert d'une part à accroître l'amplitude des vibrations atomiques, c'est-à-dire à élever la température et d'autre part à provoquer des changements de sites atomiques conduisant à une structure plus aérée (voir A.2). Ainsi la chaleur molaire est augmentée d'un terme « configurationnel » et peut donc prendre des valeurs dépassant celle prévue par la loi de Dulong et Petit.

La forte variation de la chaleur molaire en fonction de la température au cours de la transition vitreuse permet une détermination facile de  $T_G$  par les techniques calorimétriques ATD ou DSC (voir A.2).

Dans la pratique, la grandeur la plus utile est la chaleur massique  $c$  qui est la quantité de chaleur qu'il faut apporter à un kilogramme de la substance pour élever de un degré sa température. Pour la silice,  $c = C/0,06$ , si  $c$  est exprimé en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $C$  en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La chaleur massique  $c$  varie peu d'un verre à l'autre. La figure 4.2 montre les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie sur un verre sodocalcique [81]. Au-dessous de  $T_G$ ,  $c$  pour ce verre varie en fonction de la température suivant l'équation empirique :

$$c = 909,81 + 0,34682 T - 1,7641 \cdot 10^7 T^{-2}$$

$c$  étant exprimé en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $T$  en K. À 300 K on trouve  $c = 818 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

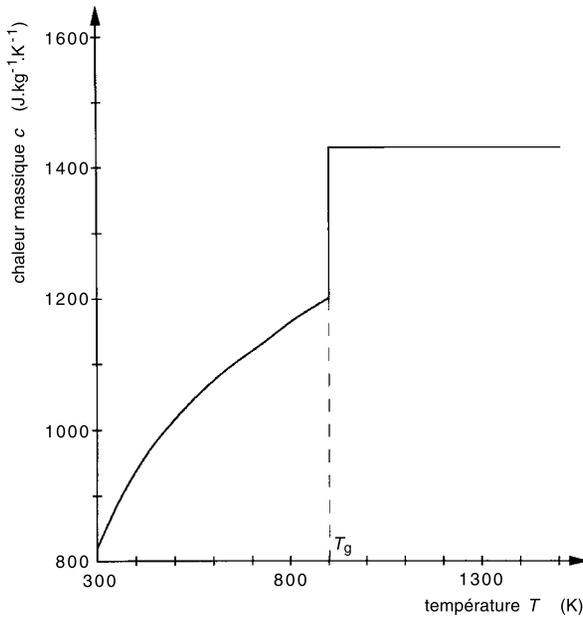


Fig. 4.2. Chaleur massique d'un verre sodocalcique ; d'après [181].

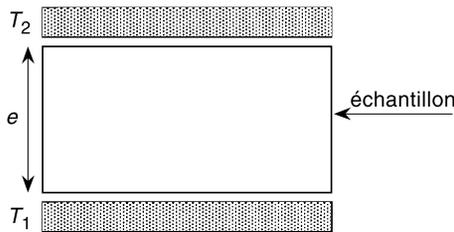
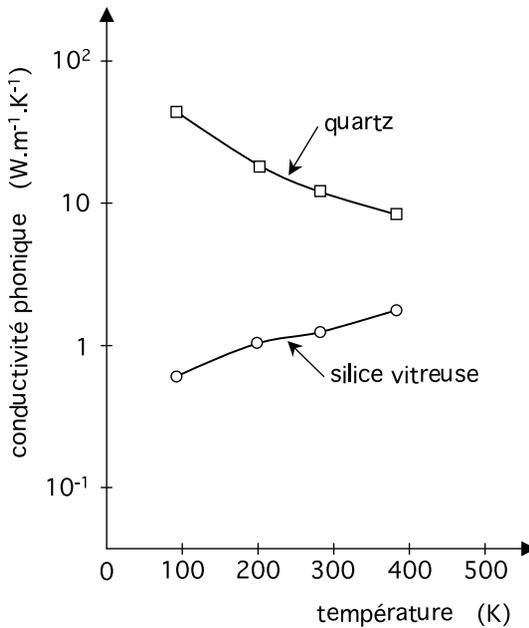


Fig. 4.3. Schéma du dispositif le plus simple pour la mesure de la conductivité thermique d'un solide.

## 1.2. Conductivité thermique

La méthode la plus simple pour caractériser la conduction thermique d'un solide consiste à placer un échantillon entre deux plaques, l'une chaude et l'autre froide (Fig. 4.3). On mesure en régime permanent le flux  $\varphi$  qui traverse l'échantillon. Ce flux est proportionnel au gradient de température :

$$\varphi = \kappa \frac{T_2 - T_1}{e}$$



**Fig. 4.4.** Influence de la température sur les conductivités phoniques du quartz et de la silice vitreuse ; d'après [135].

$T_1$  et  $T_2$  étant les températures des deux plaques et  $e$  étant l'épaisseur de l'échantillon. Le coefficient  $\kappa$  qui s'exprime en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est appelé conductibilité thermique.

Dans un solide non métallique comme le verre, la conduction de la chaleur est due à la propagation de vibrations mécaniques à travers le réseau atomique de la substance. Selon la mécanique quantique, le comportement de chacun de ces modes de vibration, appelés « phonons », est équivalent à celui d'une assemblée de particules identiques. Les phonons se propagent à la vitesse du son. Cependant, notre expérience quotidienne montre qu'il faut un temps considérable pour que la chaleur soit transmise d'un point à un autre du verre. Le paradoxe disparaît si l'on admet que, par suite de l'absence de périodicité du réseau vitreux, chaque mode de vibration propre à un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ne peut guère se propager librement au-delà de cette unité structurale. La conduction de la chaleur est « lente » parce que les phonons subissent un nombre énorme de collisions avant d'avoir traversé une pièce macroscopique de verre. La figure 4.4 montre la grande différence qu'on observe entre les conductibilités phoniques du quartz et de la silice vitreuse. La théorie microscopique

de Debye aboutit à l'expression suivante pour la conductibilité phonique  $\kappa$  des solides :

$$\kappa = c_v \frac{v \ell_0}{3}$$

où  $c_v$  est la chaleur spécifique par unité de volume,  $v$  est la vitesse du son et  $\ell_0$  la distance moyenne parcourue par les phonons entre deux chocs successifs. Si, pour appliquer cette expression au verre, on prend  $v = 5800 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $c_v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$  et pour  $\ell_0$  la dimension du tétraèdre soit  $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , on trouve pour  $\kappa$  environ  $1,7 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , valeur assez proche des résultats expérimentaux obtenus à température ambiante.

En réalité la conduction thermique par les phonons n'est pas dans le verre la seule contribution au transfert de la chaleur. Le verre, comme on l'a vu (Chap. 3, Sect. 1), est partiellement transparent aux rayonnements et de ce fait, un flux de chaleur supplémentaire peut être engendré selon un processus d'absorption et de réémission de photons intervenant de proche en proche dans les couches successives du verre. C'est ainsi que, pour le verre, on introduit la notion de conductibilité effective  $\kappa_e$  avec  $\kappa_e = \kappa + \kappa^*$  où  $\kappa^*$  est la conductibilité due au rayonnement. Contrairement à  $\kappa$ ,  $\kappa_e$  et  $\kappa^*$  ne sont pas en général des grandeurs intrinsèques : elles dépendent de la géométrie et des émissivités des frontières.

Pour mesurer uniquement la conductibilité phonique avec le dispositif schématisé sur la figure 4.1, il faut supprimer le flux radiatif. Les surfaces de l'échantillon sont revêtues d'une couche mince d'or qui réfléchit les infrarouges. La figure 4.5 montre les résultats obtenus avec un verre sodocalcique [136] entre 300 et 800 K. On peut noter que  $\kappa$  varie peu avec la température.

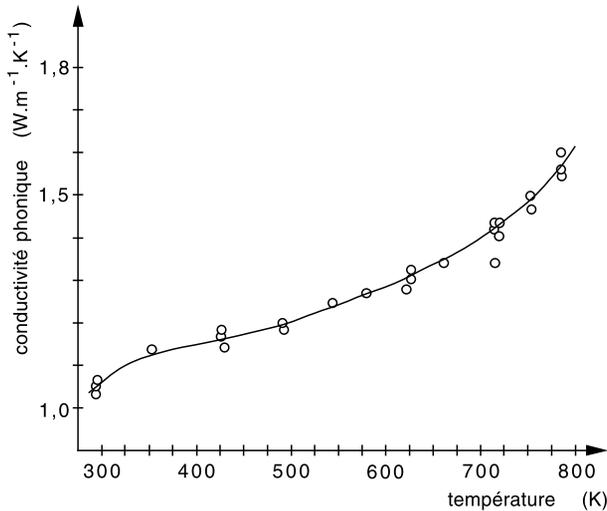
Lorsque l'épaisseur du verre augmente,  $\kappa^*$  augmente et tend vers une valeur limite  $\kappa_r$  qu'on appelle la conductibilité de Rosseland [137] et qui ne dépend que de la température et de la composition du verre :

$$\kappa_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\alpha} \quad (4.1)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction et  $\sigma$  la constante de Stefan.  $\alpha$  est un coefficient d'absorption « moyen » que l'on calcule numériquement, à partir du spectre d'absorption, à l'aide de l'équation :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\pi}{\sigma T^3} \int_0^\infty \frac{1}{K_\lambda} \frac{\partial L_\lambda^0(T)}{\partial T} d\lambda \quad (4.2)$$

où  $K_\lambda$  est le coefficient d'absorption spectral du verre et  $L_\lambda^0$  la fonction de Planck.  $1/\alpha$  apparaît comme une valeur moyenne du libre parcours du photon  $1/K_\lambda$ , pondéré par la dérivée  $(\partial L_\lambda^0(T))/(\partial T)$  de la fonction de Planck par rapport à la température. D'après l'équation (4.1) on voit que  $\kappa_r$



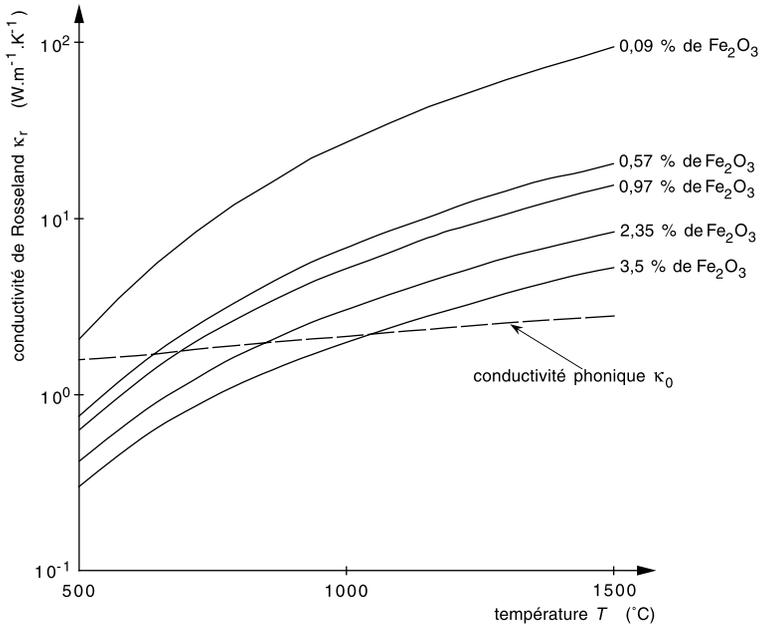
**Fig. 4.5.** Influence de la température sur la conductivité phonique d'un verre sodocalcique ; d'après [136].

augmente rapidement avec  $T$  et est d'autant plus élevée que le verre est plus transparent.

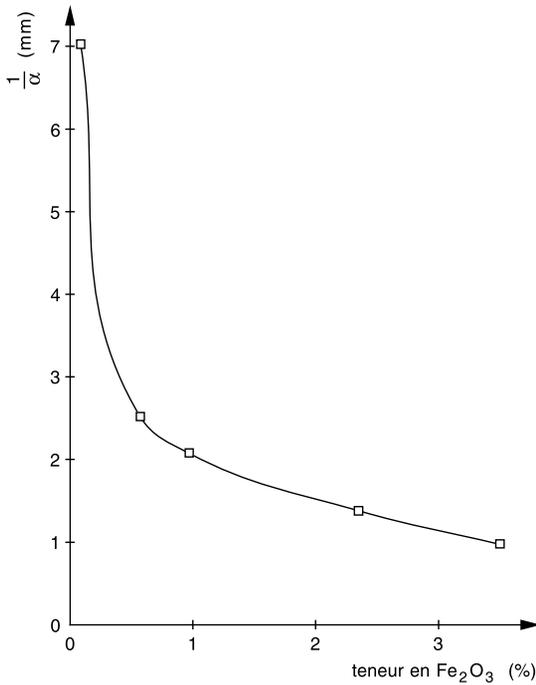
La figure 4.6 montre l'influence de la température sur la conductibilité de Rosseland, calculée à l'aide de l'équation (4.2) pour des verres sodocalciques ayant différents teneurs en oxyde de fer [138]. On a représenté également sur la même figure les variations de la conductibilité phonique d'après Blazek [139]. On voit qu'à 1500 °C la conductibilité phonique est négligeable par rapport à la conductibilité de Rosseland. On note également la forte influence de la teneur en fer sur la conductibilité de Rosseland.

La conductibilité de Rosseland n'est utilisable que pour des milieux « optiquement épais », c'est-à-dire dont les dimensions géométriques sont grandes par rapport au libre parcours moyen  $1/\alpha$  du photon. La figure 4.7 présente les résultats du calcul de  $1/\alpha$  selon la teneur en oxyde de fer III d'un verre sodocalcique à 500 °C [138]. On voit que  $1/\alpha$  est de l'ordre de plusieurs millimètres. On en conclut qu'il n'est pas recommandé d'assimiler la conductibilité de rayonnement à travers une feuille de verre à la conductibilité de Rosseland.

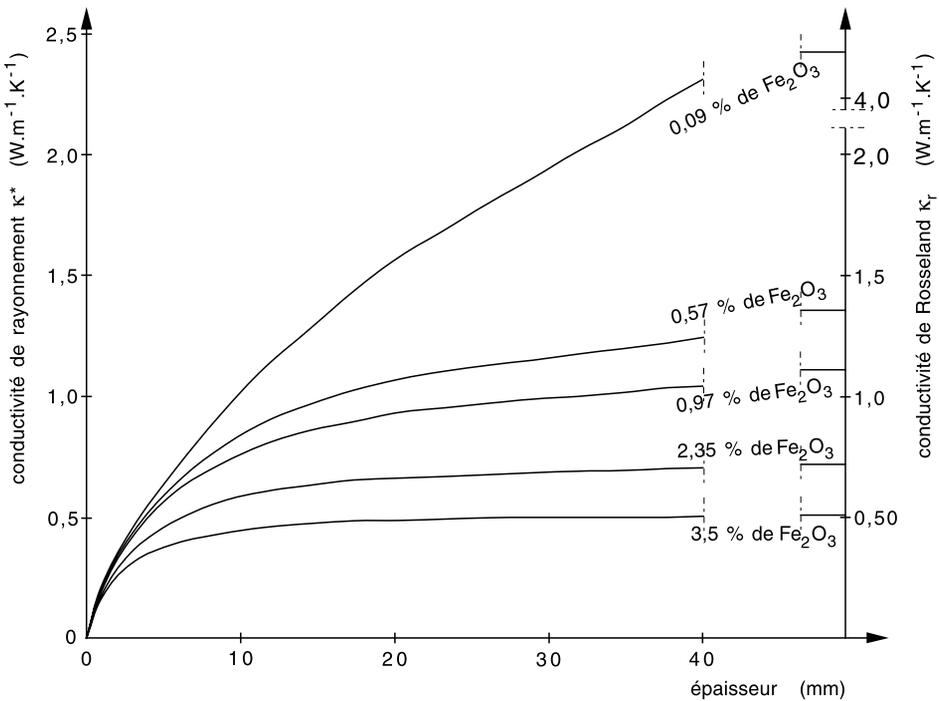
Dans le cas général, les flux de chaleur dus à la conduction et au rayonnement sont couplés et doivent être calculés par des méthodes itératives à partir du spectre de transmission [138]. La figure 4.8 montre, à



**Fig. 4.6.** Influence de la température sur la conductivité de Rosseland de verres sodocalciques ayant des teneurs différentes en oxyde de fer ; d'après [138].



**Fig. 4.7.** Libre parcours moyen du photon à 500  $^{\circ}\text{C}$  en fonction de la teneur en oxyde de fer ; d'après [138].



**Fig. 4.8.** Influence de l'épaisseur sur la conductivité de rayonnement  $\kappa^*$  de feuilles de verre contenant diverses teneurs en oxyde de fer ; d'après [138].

600 °C, la variation de  $\kappa^*$  en fonction de l'épaisseur d'une feuille de verre comprise entre deux surfaces noires (totalement émissives).  $\kappa^*$  n'atteint la valeur de  $\kappa_r$  que pour les grandes épaisseurs et les fortes teneurs en fer. Lorsque la feuille de verre est très mince, elle est totalement transparente, si bien que le flux radiatif tend vers une valeur constante et que  $\kappa^*$  devient proportionnelle à l'épaisseur.

La conductibilité de rayonnement joue un rôle essentiel dans l'élaboration industrielle du verre. Cette technologie utilise des fours à bassin dont la profondeur dépasse 1,20 m. Le bain de verre reçoit, par convection et par rayonnement, l'énergie provenant des flammes émanant de brûleurs au-dessus de sa surface libre. Le transfert de la chaleur vers les couches profondes du bain se fait par rayonnement et aussi par convection. Les verres de couleur sont moins conducteurs que les verres clairs. Un accroissement du taux d'oxyde de fer de 0,1 à 0,5 % peut provoquer une diminution de la température de la sole du four de l'ordre de 100 °C.

C'est la teneur en Fe<sup>2+</sup> qui influence le plus la conduction par rayonnement, même dans le cas de faibles épaisseurs. Ainsi l'ébauche d'une

bouteille se refroidit plus lentement lorsque le verre est clair que lorsqu'il est coloré parce que, selon la loi de Kirchhoff, comme elle est moins absorbante, son émissivité est moindre. On a observé également qu'une feuille de verre riche en  $\text{Fe}^{2+}$  est plus facile à tremper qu'un verre clair car, comme  $\kappa^*$  est faible, le gradient de température produit par le refroidissement des surfaces est plus fort.

## 2. Migrations dans les verres

Le mouvement des diverses particules microscopiques (atomes, ions, molécules) à travers le réseau vitreux est un phénomène qui joue un rôle essentiel en de nombreuses circonstances de la technologie du verre et de ses applications.

La diffusion des ions monovalents est responsable notamment de la conductivité électrique, des pertes diélectriques et du frottement interne (Chap. 2, Sect. 3.1). L'échange ionique est utilisé pour créer, dans des fibres ou des feuilles de verre, des gradients d'indice convenant à la propagation des ondes lumineuses pour les télécommunications. L'interdiffusion des ions alcalins est également exploitée pour les renforcement des pièces de verre par précontrainte (Chap. 2, Sect. 5.4.3). La corrosion chimique et la dissolution du verre sont souvent précédées d'une interdiffusion entre les alcalins provenant du verre et des espèces protoniques issues du milieu environnant. La perméabilité du verre à certains gaz est déterminée par la mobilité et la solubilité d'atomes et de molécules pouvant traverser le réseau vitreux ou s'y dissoudre. C'est un processus qui intervient notamment dans l'opération d'affinage au cours de l'élaboration des verres (Chap. 6, Sect. 2).

### 2.1. Rappel des lois de la diffusion

En l'absence de force extérieure (champ électrique, gradient de température ou de contrainte) la relation de base de la cinétique physique moléculaire exprime que le flux de matière  $J_x$  dans la direction  $x$  est proportionnel au gradient de concentration  $\partial c/\partial x$  selon cette même direction :

$$J_x = D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.3)$$

$J_x$  est la quantité de matière transportée par unité de temps et par unité de section.  $D$  est une constante appelée **coefficient de diffusion** ou **diffusivité** et s'exprime en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'équation (4.3), qu'on appelle première loi de Fick, est formellement identique à la loi de Fourier qui relie un flux de chaleur au gradient de température.

En appliquant le principe de conservation de la quantité de matière, on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Si  $D$  est indépendant de la concentration, on aboutit à la seconde loi de Fick qui donne la vitesse de variation de la concentration :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4.4)$$

La répartition de l'espèce diffusante à chaque instant est la solution de l'équation (16). Cette solution prend des formes variées selon les conditions aux limites et les conditions initiales [140].

Lorsque la concentration d'une espèce est homogène, le flux net dans toutes directions est nul mais cela n'empêche pas chaque particule de diffuser de manière aléatoire dans la matière au gré de l'agitation thermique. On appelle **autodiffusion** la diffusion en l'absence de gradient de concentration.

Étudiant le mouvement brownien par la mécanique statistique, Einstein établit que le coefficient d'autodiffusion est égal à la moitié de la moyenne du carré du déplacement de la particule pendant l'unité de temps. Lorsqu'on fait intervenir la fréquence  $\nu$  des sauts de la particule et leur longueur  $\lambda$ , le résultat d'Einstein peut s'écrire :

$$D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle \nu}{2}. \quad (4.5)$$

Si la particule exécute des sauts dans trois dimensions, l'équation (4.5) devient :

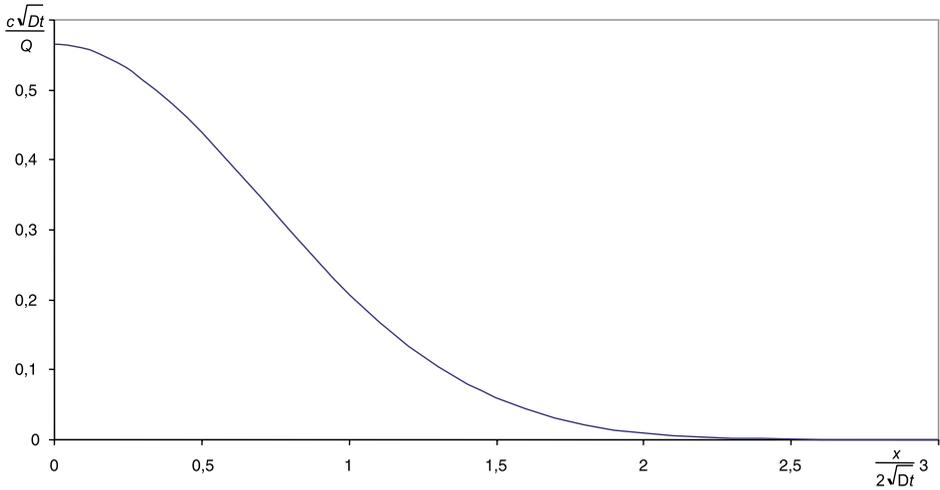
$$D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle \nu}{6}. \quad (4.6)$$

Expérimentalement on parvient à évaluer le coefficient d'autodiffusion d'un ion dans un verre en déposant sur la surface de l'éprouvette une couche mince d'une substance contenant un isotope radioactif de l'ion concerné. Au bout d'un temps  $t$  à une température choisie, la solution de l'équation (4.4) avec ces conditions expérimentales est :

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (4.7)$$

où  $Q$  est la quantité d'isotope déposée par unité d'aire sur la surface du verre. La variation de  $c$  en fonction de la distance  $x$  à la surface est la moitié d'une courbe en cloche de Gauss (Fig. 4.9). On détermine  $D$  en mesurant le profil de concentration par des techniques nucléaires et en portant  $\log c$  en fonction de  $x^2$ . La pente de la droite obtenue est  $-1/4Dt$ .

Si la concentration des espèces diffusantes est constante à la surface du verre (c'est le cas si la source est un sel fondu ou un gaz), le profil de



**Fig. 4.9.** Profil de diffusion d'un traceur radioactif à partir d'une couche mince déposée à la surface du verre.

concentration déduit de (4.4) s'écrit :

$$c = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{4\sqrt{Dt}}\right) \tag{4.8}$$

où  $c_0$  est la concentration en surface et  $\operatorname{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire.

Dans le cas général où il y a un gradient de concentration, le mouvement des espèces s'appelle **diffusion chimique**.  $D$  est souvent une fonction de  $c$  et si on applique l'équation (4.4), on n'atteindra qu'une valeur moyenne de  $D$  pour le domaine de concentrations exploré.

Lorsqu'un ion du verre quitte son site, celui-ci est rapidement comblé par un autre ion attiré par la charge créée dans le réseau par le départ de l'occupant précédent. Si une espèce ionique diffuse hors du verre, un nombre équivalent de charges électriques y pénètre sous la forme d'ions assurant ainsi la neutralité. Lorsque les espèces entrantes et sortantes sont différentes, le mouvement global des ions est appelé **interdiffusion**.

L'agitation thermique tend à réduire par la diffusion les gradients de concentration. La vitesse  $v$  avec laquelle se déplace l'espèce diffusante est :

$$v = \frac{F_x}{c} = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} \tag{4.9}$$

Einstein a montré que cette vitesse est proportionnelle au gradient de potentiel chimique  $\mu$ . Ce gradient a pour expression, pour une solution idéale :

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (4.10)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann. Puisque  $d\mu/dx$  a les dimensions d'une force, le rapport  $u = \frac{v}{-d\mu/dx}$  apparaît comme la vitesse de transport de la particule sous l'action d'une force égale à l'unité. On l'appelle **mobilité**. De (4.9) et (4.10) on tire :

$$u = \frac{D}{kT}. \quad (4.11)$$

Dans le cas où l'espèce diffusante fait partie de l'édifice structural du milieu, par exemple s'il s'agit d'un des ions formant un réseau vitreux, on peut faire appel à la loi de Stokes pour exprimer la force  $F$  qu'il faut exercer pour pouvoir déplacer une sphère de rayon  $r$  dans un milieu de viscosité  $\eta$  à la vitesse  $v$  :

$$F = 6 \pi r \eta v.$$

Ce qui conduit à une autre expression de la mobilité :

$$u = \frac{1}{6\pi r \eta}. \quad (4.12)$$

On tire de la comparaison de (4.11) et (4.12) la relation dite de Stokes-Einstein :

$$D \equiv D_{SE} = \frac{kT}{6\pi r \eta}. \quad (4.13)$$

Une relation entre  $D$  et  $\eta$ , analogue à celle de Stokes-Einstein, a été proposée indépendamment par Eyring :

$$D \equiv D_E = \frac{kT}{\langle \lambda \rangle \eta}. \quad (4.14)$$

D'autre part, dans le cas où une particule est chargée, on dispose d'une définition différente de sa mobilité. Lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué, l'ion est soumis à la force  $zeE$  où  $z$  est sa valence et  $e$  la charge de l'électron. Si cette particule est la seule espèce conductrice dans le verre, sa vitesse est :

$$v_e = \frac{\sigma E}{z e c}$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique. On en tire la mobilité « électrique » :

$$u_e = \frac{\sigma}{z^2 e^2 c}. \quad (4.15)$$

En égalant les deux valeurs de la mobilité données par (4.11) et (4.15), on obtient une relation entre  $D$  et  $\sigma$ , dite relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{z^2 e^2 D c}{kT}. \quad (4.16)$$

La validité de l'équation (4.16) dans le cas des verres a fait l'objet de nombreuses discussions où sont confrontées les diverses hypothèses sur les mécanismes de diffusion des espèces ioniques (Sect. 2.4).

Les atomes neutres et les molécules diffusent à travers le réseau vitreux en y occupant les espaces interstitiels sans interagir avec les ions qui en font partie. Généralement, à l'équilibre, la concentration des atomes d'un gaz dissous dans le verre satisfait à la loi de Henry c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la pression partielle  $P$  du gaz dans le milieu environnant :

$$c = SP. \quad (4.17)$$

Le coefficient de proportionnalité  $S$  s'appelle **solubilité**.

Si, de part et d'autre d'une paroi de verre d'épaisseur  $L$ , règnent deux pressions  $P_1$  et  $P_2$ , le gradient de concentration est, à l'équilibre, constant dans l'épaisseur. Le flux de gaz qui traverse le verre est alors, en tenant compte de (4.3) et (4.17) :

$$J_x = -\frac{DS(P_2 - P_1)}{L}.$$

Si le vide est maintenu d'un côté,  $P_2 = 0$  et l'expression précédente peut s'écrire :

$$\frac{J_x L}{P} = DS = K.$$

Dans les conditions idéales, le produit  $DS$  est une constante pour un verre et un gaz donné. On l'appelle la **perméabilité**  $K$ .

Puisque la diffusion résulte de l'agitation thermique, on doit s'attendre à ce que le diffusivité suive, en fonction de la température, une loi d'Arrhenius. On obtient cette relation en remplaçant dans (4.6) la fréquence  $\nu$  des sauts réussis par son expression

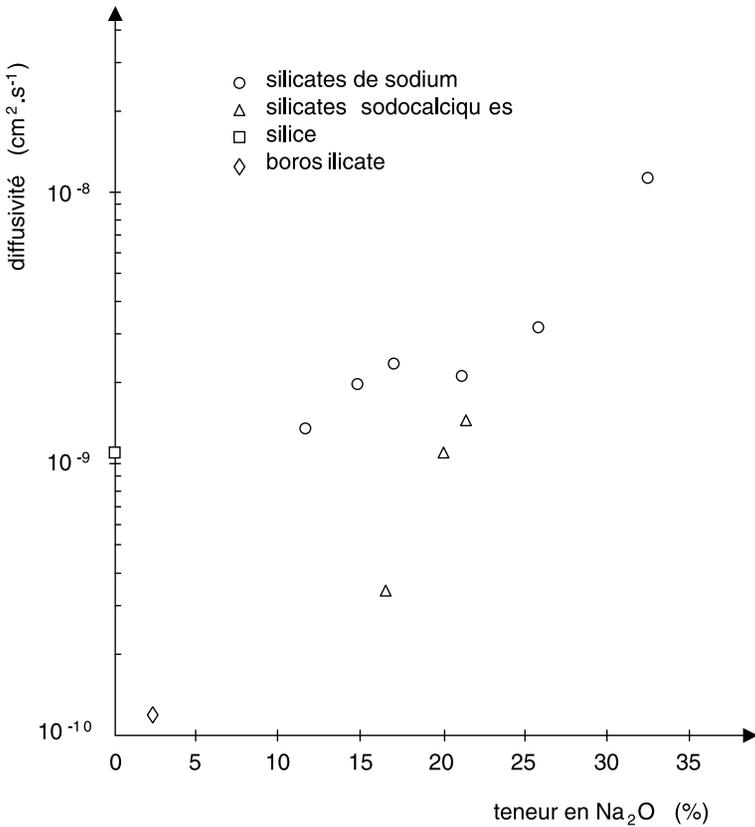
$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right).$$

$\Delta H_0$  est la hauteur de la barrière énergétique que la particule doit franchir pour quitter son site. La fréquence  $\nu_0$  des tentatives de sauts dans toutes les directions est généralement supposée indépendante de  $T$ .

En prenant en compte l'équation (4.6), il vient alors

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \quad (28)$$

où  $D_0 \approx \frac{\langle \lambda^2 \rangle \nu_0}{6}$ .

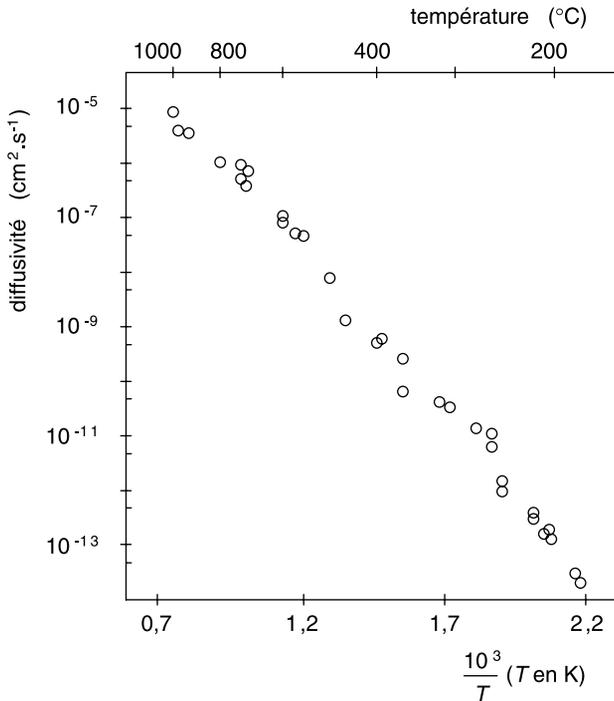


**Fig. 4.10.** Influence de la teneur en Na<sub>2</sub>O sur la diffusivité de Na<sup>+</sup> à 386 °C dans des verres de différentes compositions ; d'après [141].

L'équation (4.18) est relativement bien vérifiée dans tous les cas de diffusion (voir Sect. 2.2 et suivantes).

## 2.2. Diffusion ionique

Les ions les plus mobiles dans le verre sont les ions alcalins. La figure 4.10 présente les résultats expérimentaux concernant l'autodiffusion de Na<sup>+</sup> à 386 °C dans des verres de différentes compositions mais ne contenant pas d'autres alcalins. Ces données, rassemblées par Doremus [141], montrent que la diffusivité est d'autant plus grande que la concentration en sodium est forte. On peut avancer plusieurs interprétations de ce phénomène : plus il y a d'ions sodium dans le verre plus il y a de sites

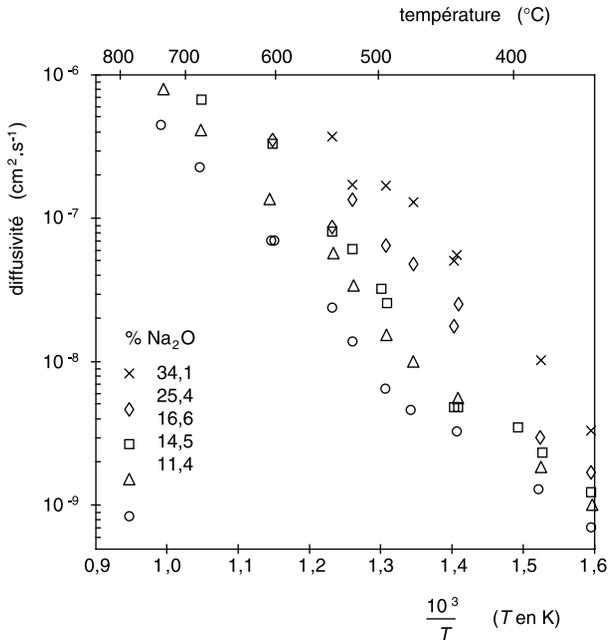


**Fig. 4.11.** Influence de la température sur la diffusivité du sodium dans la silice ; d'après [142].

disponibles permettant les mouvements ioniques, mais d'autre part plus il y a d'ions sodium plus le réseau est déformable et donc adaptable aux mouvements des ions.

L'influence de la température sur la diffusivité du sodium en très faible concentration dans la silice, a été étudiée par Frischat [142] de 200 à 1000 °C. L'équation (4.18) est assez bien satisfaite (Fig. 4.11). C'est l'indication de la stabilité de la structure du réseau vitreux. L'énergie d'activation est comprise entre 90 et 125  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Dans le cas des verres de silicate de sodium [143], l'équation (4.18) paraît également s'appliquer au-dessous de la transition vitreuse (Fig. 4.12). L'énergie d'activation est comprise entre 60 et 80  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans le domaine de la transition vitreuse, cette énergie d'activation subit une brutale élévation puis, décroît à plus haute température lorsque le verre est devenu un liquide surfondu. Elle vaut alors entre 90 et 110  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces variations de l'énergie d'activation résultent des modifications structurales.

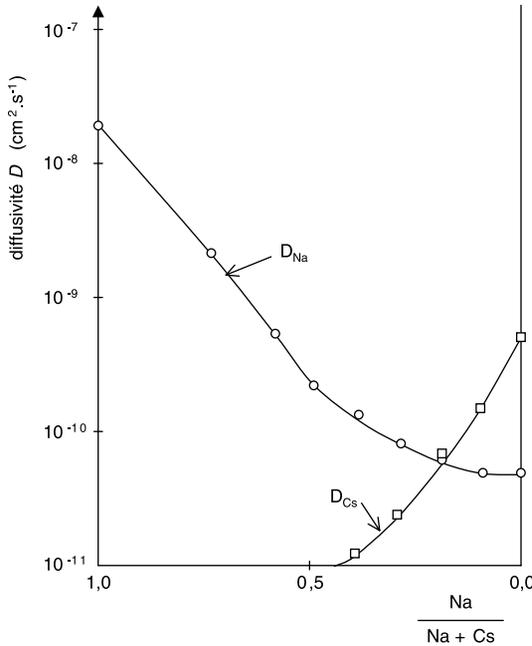


**Fig. 4.12.** Diffusivité de  $\text{Na}^+$  dans des verres de silicate de sodium, de part et d'autre de la transition vitreuse ; d'après [143].

Anderson et Stuart [144] ont suggéré que l'énergie d'activation pour la migration des cations dans le verre est la somme de deux termes qu'ils ont approximativement évalués : l'énergie électrostatique nécessaire pour briser la liaison du cation avec le ou les oxygènes voisins et d'autre part une énergie élastique permettant la déformation du réseau afin que la cation puisse s'y déplacer. Ce modèle s'est imposé car il est apparu applicable à tous les verres de silicates.

Lorsque l'on compare les diffusivités de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$  dans les verres  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $3\text{SiO}_2$ , on trouve une décroissance qui suit l'ordre inverse de leurs rayons ioniques. La diffusivité du lithium a fait l'objet de peu de mesures à cause du manque de radio-isotopes.

Un phénomène très curieux et de forte amplitude se produit lorsque le verre contient deux alcalins. On observe que la diffusivité de l'alcalin en plus faible concentration est toujours plus petite que celle de l'alcalin majoritaire, quelles que soient leurs dimensions [145]. Ainsi, lorsqu'on fait varier dans le verre la concentration relative des deux ions, les valeurs des deux diffusivités se croisent (Fig. 4.13). Varshneya [49] a rédigé une revue des différentes interprétations de ce comportement qu'on appelle **effet d'alcalin mixte** ; aucune n'est totalement satisfaisante.

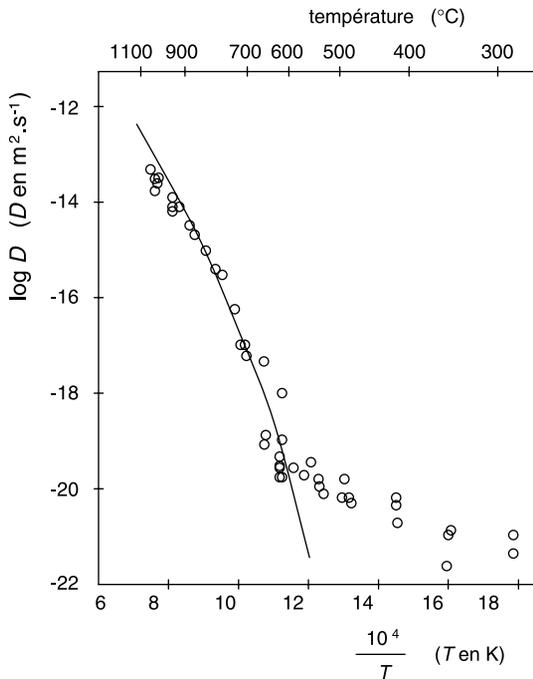


**Fig. 4.13.** Diffusivités de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cs}^+$  à 480 °C dans le système  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  ; d'après [145].

On utilise l'effet d'alcalin mixte pour le choix du verre des écrans des tubes de télévision afin de limiter l'effet du champ électrique produit par l'impact des électrons qui tend à faire migrer les ions mobiles du verre vers la surface interne où ils peuvent endommager les phosphores.

D'une manière générale, on constate que la diffusivité d'un ion alcalin dans un verre est influencée par la composition de ce verre. Ainsi, l'énergie d'activation du sodium dans un verre de silicate de sodium décroît lorsque l'aluminium remplace une partie du silicium [146]. Cet effet peut être expliqué par la faible attraction du tétraèdre  $[\text{AlO}_4]$  sur  $\text{Na}^+$ , comparativement à celle exercée par un oxygène non pontant (voir Chap. 1, Sect. 3.3). Il en résulte une plus grande mobilité pour l'alcalin.

Si, par contre, on substitue, dans un verre de silicate de sodium, une partie de  $\text{SiO}_2$  par un oxyde alcalino-terreux, l'effet sur la mobilité de l'alcalin est plus complexe. On observe que plus la taille du cation divalent est grande, moins l'ion  $\text{Na}^+$  est mobile. On attribue ce phénomène à l'effet de l'intensité du champ du cation sur la polarisabilité des ions d'oxygène. L'ion  $\text{Mg}^{2+}$ , plus petit que  $\text{Ca}^{2+}$ , polarise davantage l'oxygène



**Fig. 4.14.** Variation de la diffusivité de l'oxygène en fonction de la température dans une composition sodocalcique.  $\circ\circ$  Points expérimentaux ; — Courbe déduite du modèle d'Eyring. D'après [149].

qui devient moins polarisable par  $\text{Na}^+$ . La force d'attraction entre l'oxygène et  $\text{Na}^+$  serait ainsi réduite, de sorte que la mobilité de  $\text{Na}^+$  est plus grande avec  $\text{Mg}^{2+}$  qu'avec  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les diffusivités des cations bi- et multivalents sont très inférieures à celles des alcalins. Frischat [147] a trouvé que l'énergie d'activation pour la diffusion du calcium dans un verre sodocalcique est de  $225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le même auteur [148] a mesuré dans la silice à  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  une diffusivité valant  $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le calcium et  $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'aluminium contre  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le sodium à la même température.

La diffusivité de l'oxygène a été étudiée par Yinnon et Cooper [149] dans une composition sodocalcique. Ces auteurs placent leur échantillon au contact d'une atmosphère enrichie en  $^{18}\text{O}$  et le bombardent par un flux de protons. La réaction nucléaire avec les  $^{18}\text{O}$  qui ont pénétré dans le verre engendre une émission de particules  $\alpha$ . L'enregistrement du spectre de l'énergie cinétique de ces particules permet de déduire le profil de concentration des  $^{18}\text{O}$  qui doit vérifier l'équation (21). La figure 4.14 montre la variation de la diffusivité de l'oxygène en fonction de la température,

obtenue par cette méthode expérimentale. L'énergie d'activation est environ  $57,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au dessous de la transition vitreuse (893 K) et environ  $208 \text{ kJ.mol}^{-1}$  entre 973 et 1356 K. Sur la figure 4.14 est représentée également la courbe  $D(T)$  obtenue à partir des données expérimentales de la viscosité en appliquant l'équation (24b) et en choisissant une distance de saut égale au diamètre de  $\text{O}^{2-}$  (0,28 nm). On voit que la diffusivité de l'oxygène vérifie assez bien la relation d'Eyring (Sect. 2.1) au-dessus de la transition vitreuse mais par contre le mécanisme de la diffusion à l'état vitreux reste inconnu. Il est possible que dans ce domaine de températures, la perméabilité de la silice à  $\text{O}_2$  dissous soit le phénomène prépondérant (Sect. 2.6).

Dans la silice vitreuse, la diffusivité de l'oxygène fut mesurée, entre 1200 et 1400 °C, par Mikkelsen [150] qui enregistra, par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) les profils de diffusion dans un sandwich de deux films, l'un de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ , l'autre de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ . Les résultats expérimentaux peuvent être représentés par l'équation :

$$D = 2,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-453 \cdot 10^3}{RT}\right)$$

avec  $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T$  en K et  $D$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La diffusivité du silicium dans la silice a été étudiée par Brebec *et al.* [151] qui déposèrent, par pulvérisation cathodique, sur des échantillons cylindriques de silice ordinaire un film de  $^{30}\text{SiO}_2$  d'un centaine de nanomètres. Les profils enregistrés par SIMS conduisent à des valeurs de  $D$  qui, entre 1100 et 1400 °C, satisfont à l'équation :

$$D = 328 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-579 \cdot 10^3}{RT}\right).$$

On remarque que les énergies d'activation pour la diffusion de l'oxygène et du silicium dans la silice sont assez proches de celles de la viscosité, soit  $710 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (voir A.2 [24]). Cela laisse penser que ces processus qui, tous trois, impliquent des ruptures de liaisons Si-O sont étroitement reliés.

### 2.3. Interdiffusion

En de nombreuses circonstances, le verre est en contact d'un milieu où se trouvent des ions de nature différente de ceux qu'il contient. Si les ions du verre et ceux du milieu contigu sont suffisamment mobiles, il se produit un échange d'ions qu'on nomme aussi **interdiffusion ionique**. La pénétration dans le verre d'ions étrangers B ne peut avoir lieu que s'il y a une diffusion hors du verre d'ions A de manière qu'en chaque point du verre l'équilibre électrique soit préservé. La cas le plus fréquent est celui

où A et B sont monovalents. Si  $c_A$  et  $c_B$  sont leurs concentrations respectives, les fractions atomiques  $N_A = c_A/(c_A + c_B)$  et  $N_B = c_B/(c_A + c_B)$  sont telles que  $N_A + N_B \equiv 1$ . En chaque point les deux flux ioniques ont même valeur ainsi que les deux gradients de concentration, même si l'un des ions est beaucoup plus mobile que l'autre. Lorsqu'on tient compte du couplage imposé par l'électroneutralité, le calcul montre que les flux obéissent toujours à l'équation (4.3) mais  $D$  est alors un coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  dont la valeur est donnée par l'équation dite de Nernst-Planck [141] :

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \quad (4.19)$$

où  $D_A$  et  $D_B$  sont les diffusivités des deux ions.

D'après l'équation (4.19) on voit que si l'un des ions est en très faible concentration,  $\tilde{D}$  prend la valeur de la diffusivité de cet ion. La validité de l'équation (4.19) a pu être vérifiée expérimentalement dans quelques cas où l'on connaît la variation de  $D_A$  et  $D_B$  en fonction de la composition [152, 153]. On compare pour ce faire la valeur de  $\tilde{D}$  donnée par l'équation (4.19) à celle qu'on peut déduire de l'analyse du profil expérimental de concentration par la méthode graphique de Matano [154]. L'accord est convenable lorsque l'échange d'ions n'induit pas de contrainte.

Si par contre on immerge un verre sodocalcique dans un bain de nitrate de potassium au-dessous de la température de transition vitreuse, les contraintes induites par la diffusion dans le verre des gros ions potassium réduisent les mobilités, si bien que l'équation (4.19) n'est plus vérifiée [155–156]. Les énergies d'activation des diffusivités s'accroissent. En effet, puisque le volume libre diminue, l'énergie requise pour dilater suffisamment les « corridors » empruntés par les cations lors de leurs migrations augmente.

En outre, l'effet de l'échange d'ions sur les propriétés du verre se manifeste non seulement au moment où il a lieu mais également de manière différée. L'arrivée des  $K^+$  dans les sites occupés auparavant par les  $Na^+$  induit instantanément une dilatation élastique du réseau. Puis on suppose que la relaxation structurale tend à faire croître progressivement les coordinences des alcalins, c'est-à-dire le nombre des oxygènes qui entourent chacun d'eux (qui passent ainsi de 6 à 8 en moyenne) [156, 157]. Si elle parvient à son terme, la relaxation structurale aboutit à un verre « stabilisé » dont la structure et les propriétés sont celles du verre élaboré par fusion. Par analogie avec la température fictive, Startsev [158] a introduit, pour modéliser ce phénomène, la notion de « concentration fictive ».

Malgré les difficultés rencontrées pour décrire la cinétique de l'interdiffusion ionique au dessous de la transition vitreuse et la genèse des contraintes qui en résultent, l'échange  $Na^+ \leftrightarrow K^+$  s'est imposé, à côté de la

trempe thermique, comme l'un des procédés les plus efficaces pour renforcer les verres sodiques (voir Chap. 2, Sect. 5.4.3)

En optoélectronique on utilise l'échange d'ions monovalents pour réaliser des guides d'ondes superficiels qui doivent avoir typiquement une dizaine de micromètres de profondeur et un indice de réfraction excédant celui du verre intérieur de  $10^{-2}$  environ [159]. Si, par exemple, on remplace dans un verre sodocalcique  $\text{Na}^+$  par un ion comme  $\text{Ag}^+$  dont la polarisabilité est beaucoup plus élevée, l'indice du verre de surface augmente de  $8 \cdot 10^{-2}$ .

Une autre méthode consiste à remplacer  $\text{Na}^+$  par  $\text{Li}^+$  au-dessus de la température de transition vitreuse. Comme  $\text{Li}^+$  est moins volumineux que  $\text{Na}^+$ , le réseau vitreux qui se reconstitue autour de  $\text{Li}^+$  est plus compact que celui qui existait autour de  $\text{Na}^+$ . Il en résulte un accroissement d'indice de 0,015.

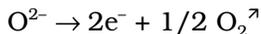
Si un cylindre de verre est plongé dans un sel fondu contenant un ion monovalent très polarisable, on peut y créer par échange d'ions un gradient d'indice de forme parabolique, à symétrie de révolution, et dont l'action sur un faisceau lumineux axial est comparable à celle d'un système dioptrique. Pratiquement c'est l'échange  $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Tl}^+$  qui est le plus utilisé. Les « lentilles » ainsi obtenues, en sectionnant le cylindre, servent notamment en reprographie [160].

## 2.4. Conductivité

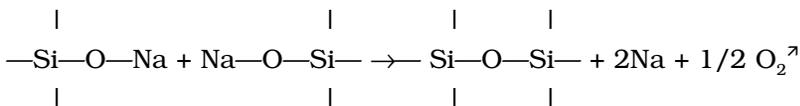
Les verres sont des électrolytes solides. Dans les verres courants la conductivité résulte du mouvement des cations monovalents. Après l'application d'un potentiel électrique, on observe à la cathode un dépôt d'atomes alcalins :



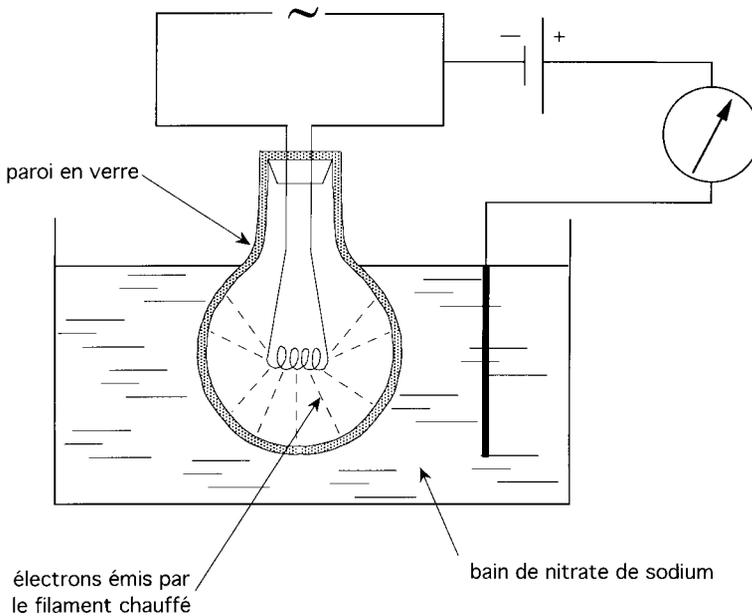
À l'anode, d'une part du gaz oxygène est libéré :



et d'autre part le réseau du verre y est appauvri en alcalins ; l'électrolyse se traduit par la réduction du nombre d'oxygènes non pontants :



Lorsqu'on applique une tension continue, une charge d'espace se forme à l'anode par suite de la création de la zone désalcalinisée. Le courant ionique dans le verre décroît rapidement au cours du temps et il faut

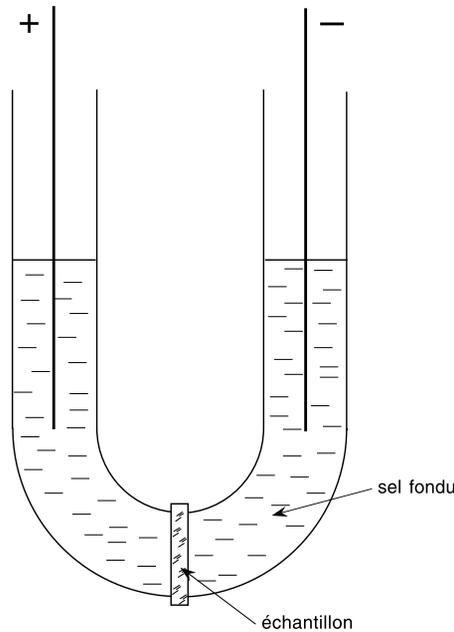


**Fig. 4.15.** Dispositif pour la mesure de la résistivité du verre d'une ampoule électrique ; d'après [161].

l'extrapoler au temps zéro pour en déduire la conductivité. Pour éviter ces phénomènes de polarisation, on utilise parfois une tension périodique mais on est rarement sûr qu'à la fréquence choisie il n'y a pas de pertes diélectriques (Sect. 2.5).

Lorsqu'on veut mesurer la conductivité du verre à la température ambiante, on peut utiliser des électrodes en laque d'argent. À plus haute température, on applique plutôt une tension continue avec une anode qui est une source de cations identiques à ceux qui transportent le courant dans le verre. On a utilisé parfois des électrodes en amalgame de sodium mais elles ont l'inconvénient d'entraîner des réactions d'oxydo-réduction qui peuvent aussi influencer les résultats. Pour s'affranchir à la fois des réactions aux électrodes et des effets de fréquence, il est préférable d'introduire, entre l'électrode et le verre, un sel fondu contenant le même cation que le verre et d'opérer en courant continu. Il est légitime d'admettre que la chute de potentiel a lieu entièrement dans le verre, car la résistance de ce dernier est infiniment plus grande que celle du sel.

En 1925, R.C. Burt [161] utilise en guise d'éprouvette une ampoule électrique à moitié immergée dans un bain de nitrate de sodium (Fig. 4.15). Une tension positive est appliquée entre une anode plongeant dans le sel et le filament de l'ampoule. Le circuit électrique est alors



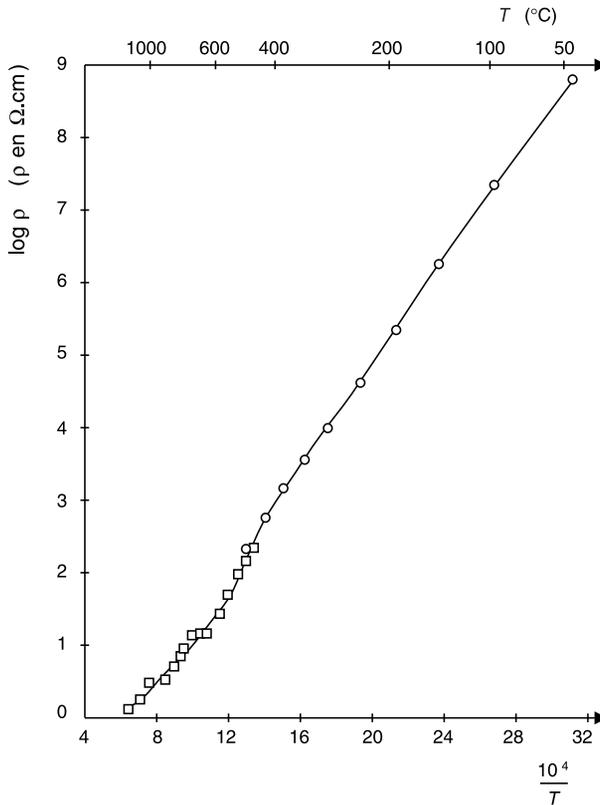
**Fig. 4.16.** Schéma d'un dispositif à électrodes non bloquantes pour la mesure de la conductivité d'un verre ; d'après [162].

« fermé » par les électrons émis par le filament incandescent puis accélérés. Les électrons neutralisent les ions  $\text{Na}^+$  sortant du verre et le sodium formé se condense sur les parties froides de la surface intérieure de l'ampoule. Burt constate que cette quantité de sodium déposé s'accorde, selon la loi de Faraday, avec la quantité d'électricité ayant traversé le verre ce qui démontre que dans le verre de l'ampoule les porteurs mobiles de charges sont des cations et que ces cations sont uniquement des  $\text{Na}^+$ . Après cette expérience, on a couramment utilisé la variation de masse d'une ampoule pour la mesure de quantités d'électricité, même en travaux pratiques d'étudiants.

Si l'échantillon de verre dont on veut déterminer la résistivité est plan, il peut constituer la frontière entre les deux bras d'un tube en U remplis de sel fondu [162] (Fig. 4.16).

La figure 4.17 montre la variation, en fonction de l'inverse de la température, de la résistivité  $\rho$  d'un verre contenant en masse 26,5  $\text{Na}_2\text{O}$ , 73,5  $\text{SiO}_2$  [141]. On voit qu'au-dessous de la transition vitreuse,  $\log \rho$  est une fonction linéaire croissante de  $1/T$ . Donc :

$$\log \sigma = -\log \rho = A - \frac{B}{T}. \quad (4.20)$$

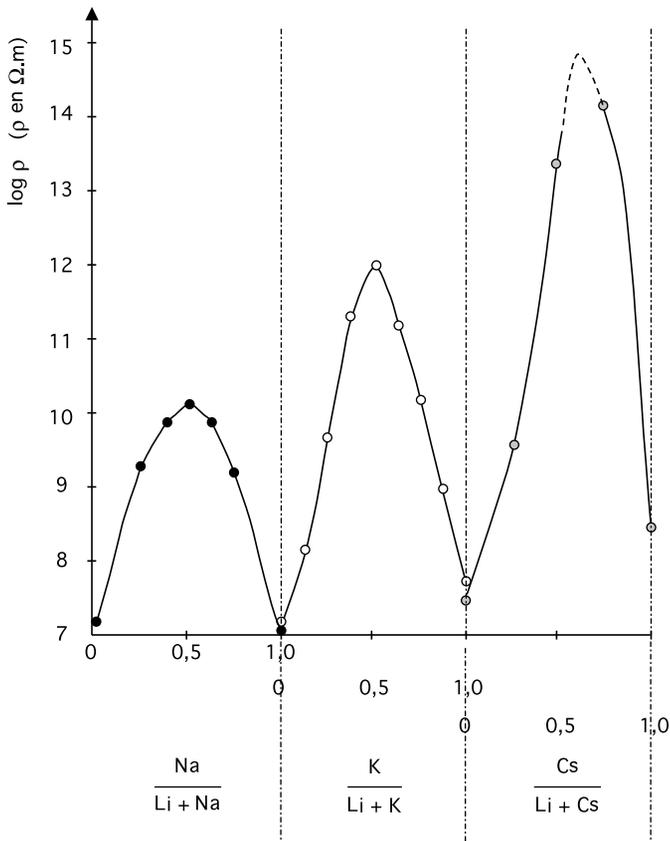


**Fig. 4.17.** Influence de la température sur la résistivité du verre de composition masique : 26,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 73,5 %  $\text{SiO}_2$  ; d'après [141].

C'est une propriété très générale des verres. On l'appelle la relation de Rasch-Henriksen. On déduit de la pente de la droite expérimentale (Fig. 4.17) une énergie d'activation de  $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , très voisine de celle trouvée par Johnson [143] pour ce type de verre (Sect. 2.2), ce qui est en accord avec l'équation de Nernst-Einstein (4.16).

Pour un verre donné, on observe que plus la température fictive est élevée, plus la conductivité est grande. Ce résultat est prédit par la théorie de Anderson et Stuart qui prévoit que l'énergie à fournir pour déplacer un ion augmente avec la densité du verre [144].

Lorsque le verre contient deux alcalins, le phénomène d'alcalin-mixte qu'on a déjà décrit (Sect. 2.2) se manifeste aussi pour la conductivité [163], mais il est beaucoup plus facile à étudier que dans le cas de la diffusivité. La résistivité d'un verre mixte passe par un maximum très

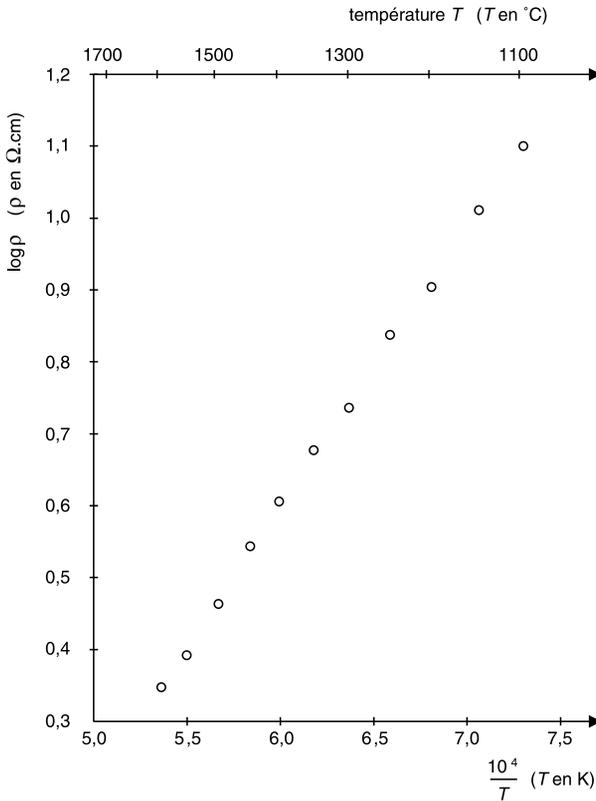


**Fig. 4.18.** Résistivité à 150 °C de verres mixtes de silicate contenant 30 % en moles d'oxydes alcalins ; d'après [163].

accusé lorsqu'on fait varier le rapport des concentrations des deux alcalins (Fig. 4.18). Cet effet est appliqué pour augmenter la résistivité des verres utilisés comme isolateurs sur les lignes de transport de l'électricité.

Les influences de  $Al_2O_3$  et des oxydes d'alcalino-terreux sur la conductivité des verres contenant des ions alcalins sont les mêmes que pour la diffusivité de ces ions (Sect. 2.2).

Au-dessus de la transition vitreuse, l'évolution de la structure fait croître plus fortement la conductivité qu'à l'état solide, lors d'une augmentation de température. Il en résulte une énergie apparente d'activation plus forte. À plus haute température cette énergie d'activation décroît. Observée sur un large domaine de températures, la courbe représentative de  $\log \rho$  en fonction de  $1/T$  présente, lorsque la substance est liquide, une concavité plus ou moins marquée suivant la composition.



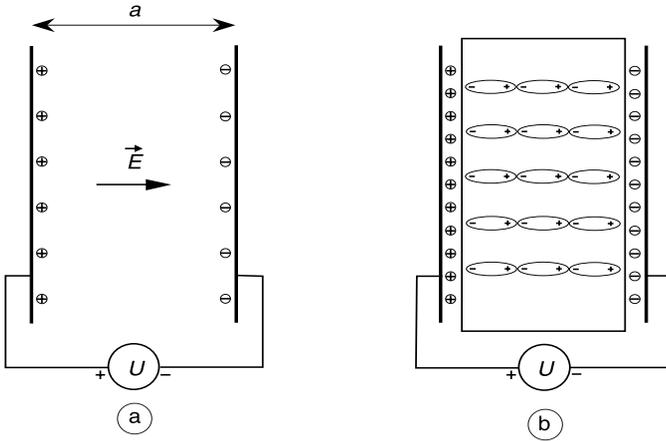
**Fig. 4.19.** Résistivité à haute température d'une composition sodocalcique pour verre flotté.

La résistivité des verres sodocalciques à la température ambiante est très élevée, de l'ordre de  $10^9 \Omega \cdot \text{m}$ . Sa mesure peut être perturbée par l'humidité atmosphérique car la couche d'eau adsorbée peut devenir un électrolyte par échange entre les protons qu'elle contient et les ions sodium du verre. Par contre, aux températures d'élaboration, les compositions courantes ont des résistivités qui, souvent, ne dépassent pas quelques  $\Omega \cdot \text{cm}$  (Fig. 4.19), ce qui permet de chauffer le mélange vitrifiable par effet Joule (Chap. 6, Sect. 3.8).

## 2.5. Caractéristiques diélectriques

### 2.5.1. Généralités

Lorsqu'on applique une différence de potentiel  $U$  entre les armatures d'un condensateur plan, distantes de  $a$ , la densité superficielle  $D$  des charges



**Fig. 4.20.** Représentation schématique des charges d'un condensateur plan. (a) : Dans le vide ; (b) : Garni d'un diélectrique.

vaut, selon la loi de Gauss (Fig. 4.20):

$$D = \epsilon \frac{U}{a} = \epsilon E. \tag{4.21}$$

$\epsilon$  est appelé constante diélectrique ou permittivité absolue,  $E$  est l'intensité du champ entre les armatures.  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$  est la constante diélectrique du vide.

Si le milieu entre les armatures est un diélectrique, on pose

$$\epsilon = \epsilon_s \epsilon_0 \tag{4.22}$$

$\epsilon_s$  est appelé la permittivité relative. C'est un nombre supérieur ou égal à 1.

L'accroissement de la densité des charges (Fig. 4.20) par rapport au vide est appelé la polarisation  $P$  du diélectrique :

$$P = (\epsilon - \epsilon_0) \frac{U}{a} = (\epsilon - \epsilon_0) E = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E = \epsilon_0 \chi E = \alpha E. \tag{4.23}$$

$\chi$  est appelé la susceptibilité diélectrique et  $\alpha$  la polarisabilité du milieu.

Si un potentiel électrique représenté par

$$U^* = U_0 \exp(j\omega t) \tag{4.24}$$

où  $j = \sqrt{-1}$  et  $\omega$  est la pulsation, est appliqué sur le condensateur, le champ entre les armatures est :

$$E^* = \frac{U^*}{a} = \frac{U_0}{a} \exp(j\omega t) \tag{4.25}$$

et la densité des charges :

$$D^* = \varepsilon E^* = \varepsilon \frac{U_0}{a} \exp(j\omega t). \quad (4.26)$$

Le courant  $I^*$  a pour expression

$$I^* = S \frac{dD^*}{dt} = \frac{S\varepsilon U_0}{a} j\omega \exp(j\omega t) \quad (4.27)$$

où  $S$  est l'aire de chacune des armatures.

Dans le cas d'un diélectrique réel, on observe généralement une composante du courant qui est en phase avec la tension  $U$ . On prend en compte ce comportement en admettant que la permittivité relative est un nombre complexe  $\varepsilon^*$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.28)$$

la partie réelle  $\varepsilon'$  est la constante diélectrique et la partie imaginaire  $\varepsilon''$  est le facteur de perte.

Dans ces conditions la densité de charge n'est plus en phase avec la tension :

$$D^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 E^* = \varepsilon_0 \frac{U_0}{a} (\varepsilon' - j\varepsilon'') \exp(j\omega t). \quad (4.29)$$

On pose :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (4.30)$$

où  $\delta$  est l'angle de perte.

Le déphasage entre  $I$  et  $U$  qui est exactement égal à  $\pi/2$  sans remplissage devient, en présence du diélectrique,  $\pi/2 - \delta$ .

Des équations (4.27), (4.28) et (4.29) on tire :

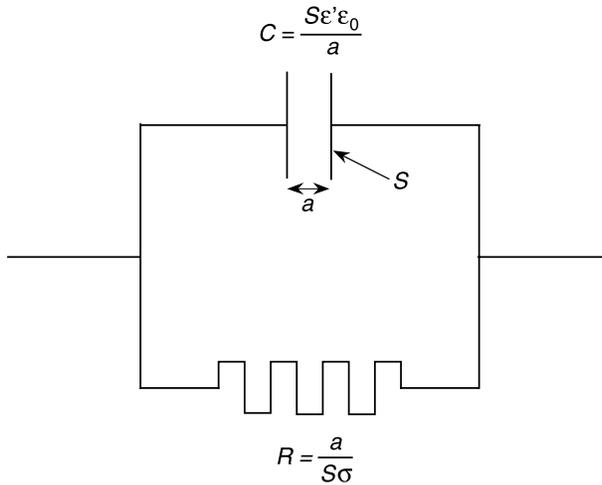
$$I^* = \frac{S}{a} \varepsilon_0 \omega (j\varepsilon' + \varepsilon'') U^*. \quad (4.31)$$

La composante  $\frac{S\omega \varepsilon'' \varepsilon_0}{a} U^*$ , en phase avec  $U$  représente un courant dissipatif. On peut considérer qu'elle est due à une conductivité  $\sigma$  équivalente telle que

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0. \quad (4.32)$$

On voit d'après (4.32) que si on admettait que  $\sigma$  est une constante du matériau,  $\varepsilon''$  devrait varier en raison inverse de la fréquence. Mais nous verrons (Sect. 2.5.3) qu'en réalité la conductivité en courant alternatif varie avec la fréquence.

La figure 4.21 représente le circuit  $R, C$  équivalent lorsque le condensateur est garni du diélectrique réel. Les deux grandeurs  $R$  et  $C$  sont en général fonctions de la fréquence.



**Fig. 4.21.** Circuit  $R,C$  équivalent à un condensateur garni d'un diélectrique réel.

### 2.5.2. Polarisation du verre

La polarisation du verre est due à deux types de phénomènes : les résonances et les relaxations qui sont respectivement responsables de la polarisation de haute fréquence et de la polarisation retardée.

#### 2.5.2.1. Résonances

Lorsque le champ électrique produit un déplacement de charges auquel s'opposent des forces « élastiques » de rappel et que les forces de frottement sont négligeables, la polarisation résulte d'un phénomène de résonance.

Un premier exemple est constitué du nuage électronique qui entoure le noyau de chaque atome et qui peut être déformé et déplacé par rapport au noyau, ce qui induit un moment dipolaire. On peut assimiler les nuages électroniques à des oscillateurs qui mettent en jeu des masses très faibles et des forces de rappel énormes. Leurs constantes de temps sont donc très petites et ils peuvent aisément vibrer aux fréquences de la lumière. La polarisation qui en résulte détermine une valeur de  $\epsilon'$  qu'on note  $\epsilon'_\infty$ . À partir des équations de Maxwell on montre que  $\epsilon'_\infty = n^2$  où  $n$  est l'indice de réfraction.

Des dipôles électriques permanents, formés par la liaison entre deux ions de charge opposée peuvent également osciller au rythme du champ appliqué sans quitter leur puits de potentiel. Les groupements O—H et O—Si ont des fréquences de résonance situées dans l'infrarouge.

### 2.5.2.2. Relaxations

Le champ électrique peut d'autre part produire soit des déplacements ioniques impliquant des sauts par dessus une barrière pour atteindre un site voisin, soit des réorientations de dipôles permanents. Ces processus, qui mettent essentiellement en jeu les ions alcalins, sont beaucoup plus lents que les précédents. Ils sont responsables de la polarisation retardée, qui est dans le cas des verres d'une amplitude plus grande que la polarisation de haute fréquence.

L'existence de ces deux classes de phénomènes physiques qui se manifestent à des échelles de temps très différentes conduit à imaginer que, à la suite de l'application d'un champ électrique dans le verre, il apparaît une polarisation instantanée  $P_1$ , proportionnelle au champ, à laquelle s'ajoute une autre polarisation  $P_2$ , qui tend de manière exponentielle vers une valeur limite  $P_s$  également proportionnelle au champ, de telle sorte que la vitesse de changement de la polarisation est

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{\tau}(P_s - P_2) \quad (4.33)$$

où  $\tau$  est une constante qu'on appelle temps de relaxation.

On en déduit que, si le champ  $E$  reste constant (Fig. 4.22),

$$P_2 = P_s(1 - e^{-t/\tau}).$$

De même la vitesse de décroissance de la polarisation après suppression du champ appliqué est

$$\frac{dP_2}{dt} = -\frac{P_2}{\tau}.$$

D'où

$$P_2 = (P_s - P_1)e^{-t/\tau}.$$

Si un champ alternatif de pulsation  $\omega \ll 1/\tau$  est appliqué, les processus relaxationnels ont le temps de se dérouler avant que le champ ne change de direction. La polarisation du verre est  $P_1 + P_s$  et est en phase avec le champ. Si au contraire  $\omega \gg 1/\tau$ ,  $P_2$  n'a pas le temps de se manifester. La polarisation est égale à  $P_1$  et est aussi en phase avec le champ.

Si enfin  $\omega \approx 1/\tau$ , la polarisation maximale est plus petite que  $P_1 + P_s$  et elle a lieu avec retard par rapport au champ.

À partir des équations (4.23) et (4.28) et de l'équation

$$P_s = E_0 \cos \omega t \quad (4.34)$$

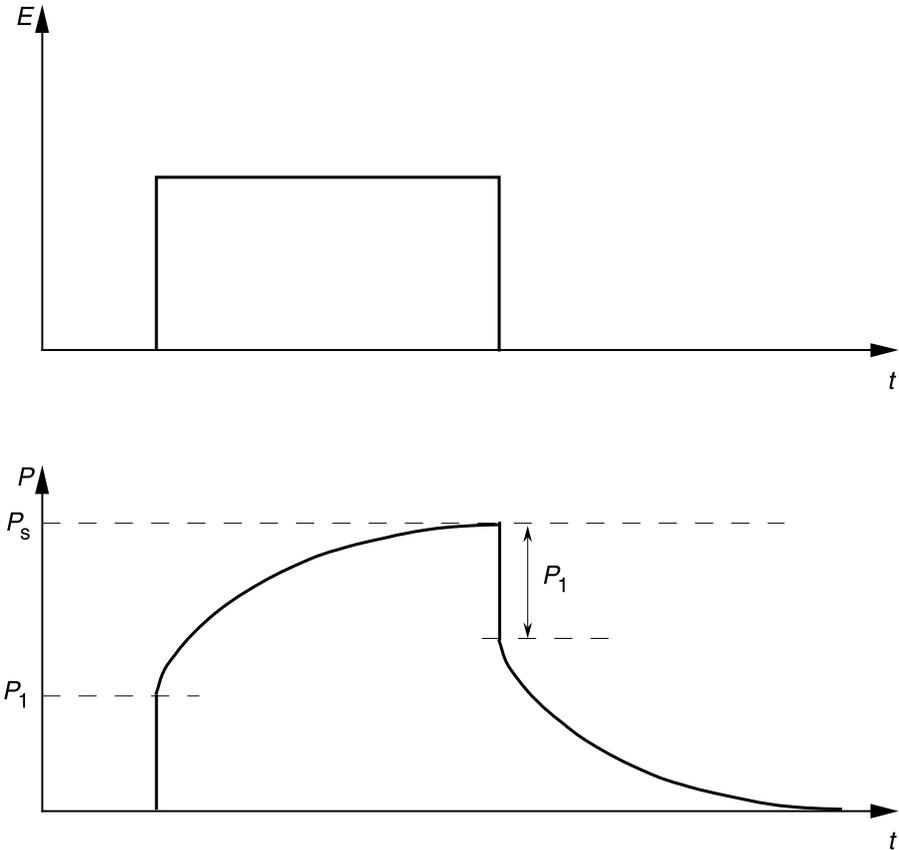


Fig. 4.22. Polarisation instantanée et retardée.

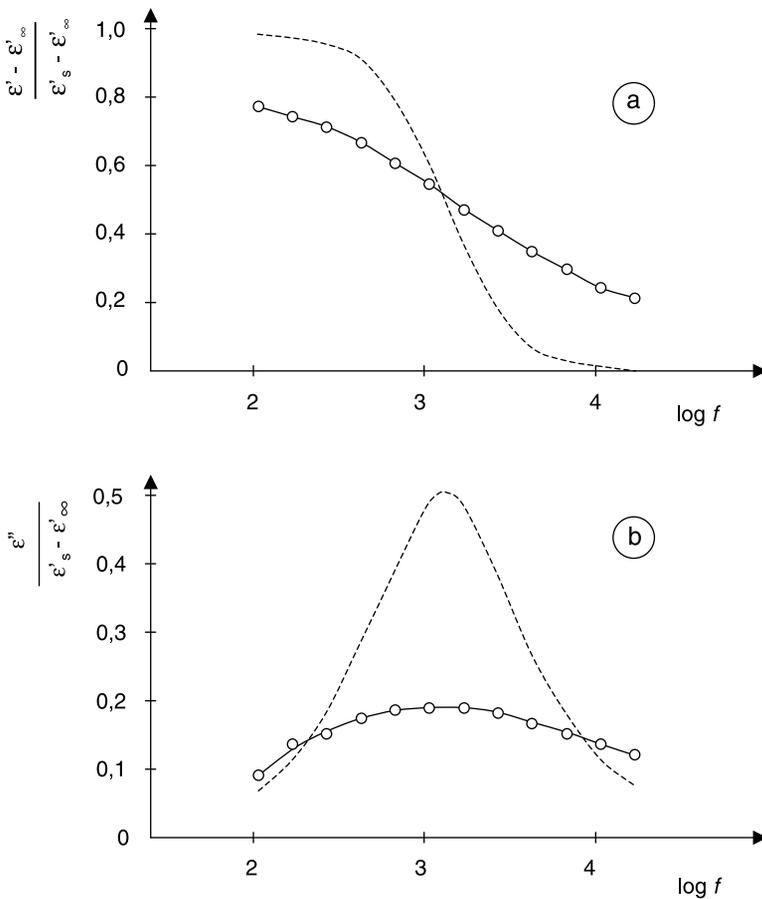
on obtient les relations de Debye qui donnent les expressions des permittivités en fonction de la fréquence :

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{4.35}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{4.36}$$

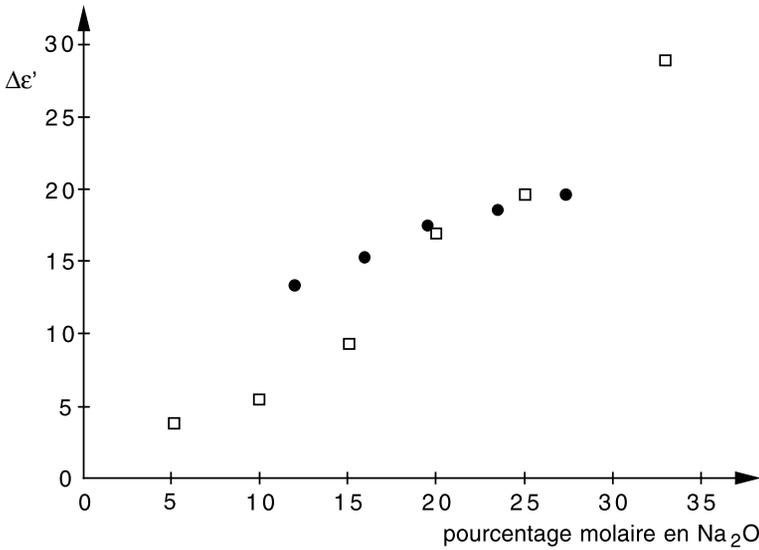
$\epsilon'_s$  est appelée permittivité statique et  $\epsilon'_\infty$  la permittivité à haute fréquence et leur différence  $\Delta\epsilon'$  est la dispersion diélectrique.

La polarisation retardée du verre est un phénomène de forte amplitude ;  $\epsilon'_s$  est plusieurs fois plus grande que  $\epsilon'_\infty$ . Comme elle se produit à une échelle de temps facilement accessible, elle a été mise en évidence dès le XVIII<sup>e</sup> siècle avec la fameuse expérience de la bouteille de



**Fig. 4.23.** Variations de la constante diélectrique (a) et des pertes diélectriques (b) d'un verre e borosilicate à 521 K, en fonction de la fréquence. Comparaison des résultats expérimentaux (○○○) et de la théorie de Debye (-----) ; d'après [164].

Leyde, illustrée notamment par B. Franklin. Cette ampoule de verre, lorsqu'elle a été préalablement chargée par une machine électrostatique, se décharge violemment en plusieurs phases successives. Actuellement les études expérimentales des propriétés diélectriques des verres sont effectuées en tension alternative à l'aide d'un pont ressemblant à un pont de Wheastone qu'on appelle pont de Schering. Des précautions doivent être prises dans le choix des électrodes afin qu'elles ne perturbent pas les mesures en introduisant des porteurs de charges étrangers dans le verre. La figure 4.23 montre les résultats expérimentaux obtenus par Taylor



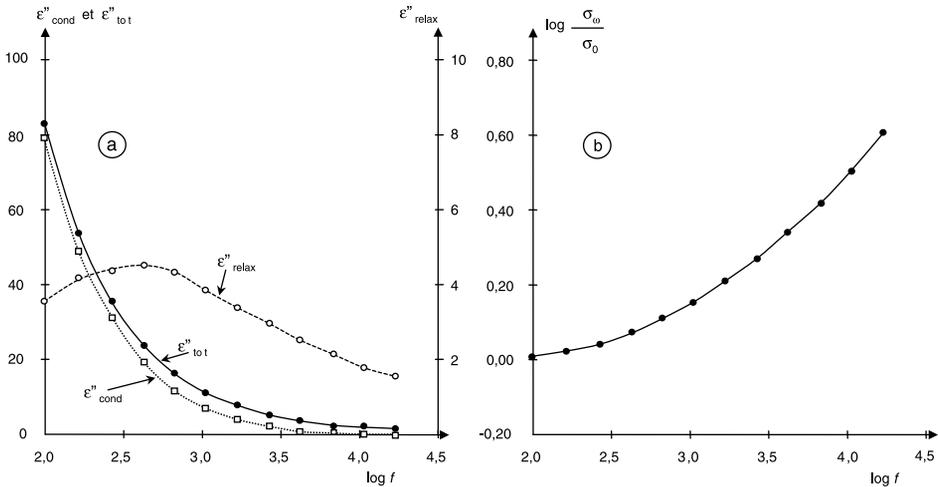
**Fig. 4.24.** Influence de la teneur en Na<sub>2</sub>O sur la dispersion diélectrique de verres binaires. ●● Silicates d'après [164], □□ Borates d'après [165].

[164] avec un verre de borosilicate à 521 K. On remarque que les équations de Debye ne représentent pas correctement la réalité. Comme dans le cas de la relaxation des contraintes mécaniques (A5), on observe généralement que la relaxation diélectrique des verres est le mieux décrite par une somme d'exponentielles et non par une seule.

L'angle de perte varie de  $10^{-4}$  pour la silice à  $10^{-2}$  pour le verre sodocalcique. Le rôle des alcalins dans la relaxation diélectrique est bien mis en évidence lorsqu'on fait varier la composition des verres. Dans les verres binaires de silice ou de bore [164, 165]  $\Delta\epsilon'$  augmente lorsque s'accroît leur teneur en alcalins (Fig. 4.24).

### 2.5.3. Relation entre conductivité et relaxation diélectrique

L'exploitation des mesures d'impédance en fonction de la fréquence permet notamment d'accéder aux pertes diélectriques  $\epsilon''$ . Celles-ci peuvent être divisées en deux parties : les pertes par relaxation  $\epsilon''_{\text{relax}}$  et les pertes par conduction  $\epsilon''_{\text{cond}}$ , qu'on détermine, à chaque fréquence, à partir de la mesure de la conductivité  $\sigma_{\omega}$  et en appliquant l'équation (4.32). Les pertes par relaxation sont obtenues par différence entre  $\epsilon''$  et  $\epsilon''_{\text{cond}}$ . La figure 4.25a montre les résultats concernant un verre sodocalcique à 172 °C [164].



**Fig. 4.25.** Influence de la fréquence sur les pertes diélectriques (a) et sur la conductivité (b) d'un verre sodocalcique à 172 °C ; d'après [164].

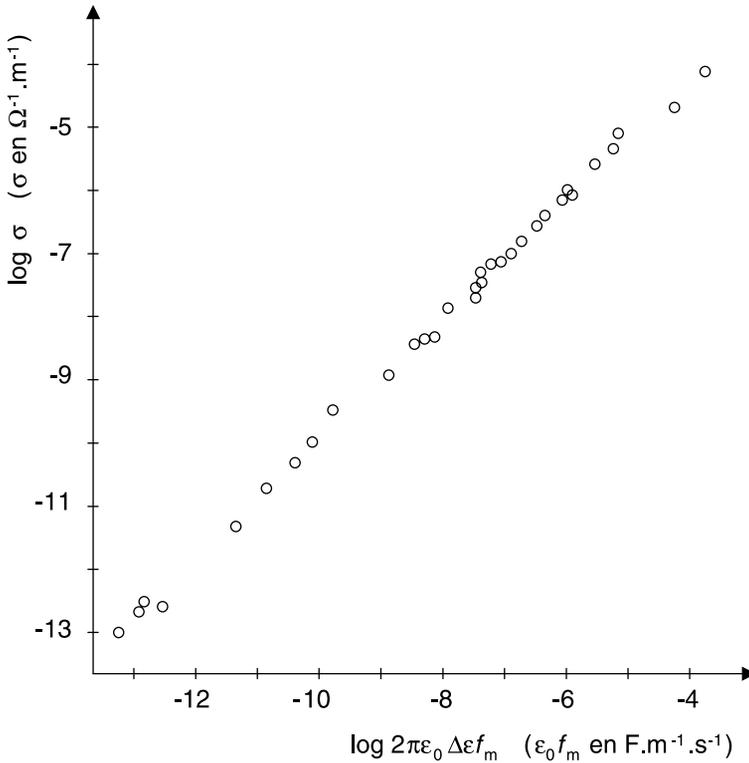
On peut voir que les pertes par relaxation sont plus faibles que les pertes par conduction et qu'elles passent par un maximum pour une fréquence  $f_m \approx 400$  Hz. On voit sur la figure 4.25b que le rapport  $\sigma_{\omega}/\sigma_0$ , où  $\sigma_0$  est la conductivité en courant continu, augmente avec la fréquence.

On a trouvé expérimentalement, pour de nombreuses compositions, que l'énergie d'activation du temps  $\bar{\tau} = 1/f_m$  de la relaxation diélectrique est égale à celle de la résistivité  $\rho$  [164, 166]. Cela implique que la migration des porteurs de charges est responsable à la fois de la conductivité et de la relaxation diélectrique. Il est généralement admis que la conductivité est causée, dans un solide désordonné, par un phénomène de « percolation », lorsque se crée une chaîne continue de sauts réussis par les porteurs de charges [167].

Pour un verre donné on a constaté que [166, 168]

$$\frac{\bar{\tau}}{\rho} \approx \epsilon_0 \Delta \epsilon'$$

Cette relation très générale s'applique à la plupart des solides désordonnés à conduction ionique ou électronique (Fig. 26). L'interprétation des caractéristiques de la relaxation diélectrique de l'ensemble des verres, à savoir le spectre étalé des temps de relaxation et l'unicité de l'énergie d'activation, fait l'objet actuellement de nombreuses discussions [167].

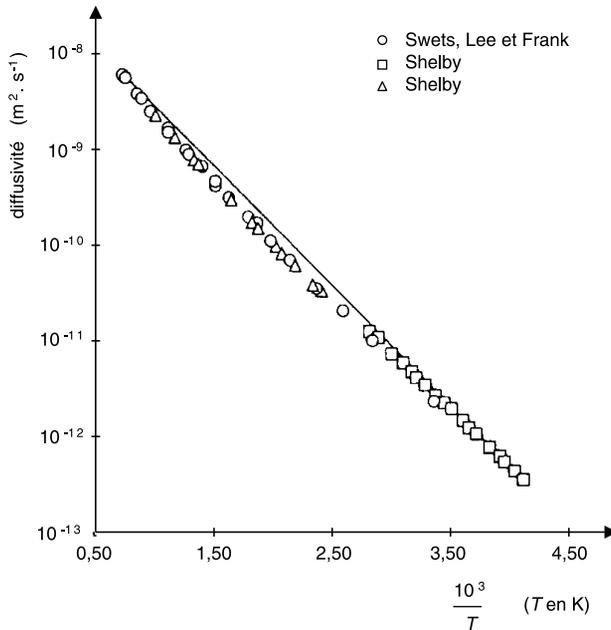


**Fig. 4.26.** Relation entre la conductivité et la relaxation diélectrique des verres ; résultats expérimentaux provenant de quatre laboratoires et rassemblés par Nakajima [168].

## 2.6. Perméabilité aux gaz

Une grande partie des données expérimentales concernant la perméabilité aux gaz porte sur la silice vitreuse. L'intérêt que suscite ce verre auprès des chercheurs est lié à la température élevée de sa transition vitreuse, ce qui permet d'étudier la perméabilité dans un large domaine de température. En outre, comme sa perméabilité est relativement grande, on peut y comparer le comportement d'un grand nombre de gaz différents. Enfin, sur un plan théorique, sa composition simple permet le développement de modèles de diffusion.

Le réseau vitreux de silice est un réseau « ouvert ». Il comporte des sites interstitiels vides pouvant accueillir des molécules dissoutes et dont le nombre a été estimé à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Il est ainsi relativement perméable à certains gaz. À la pression normale, les solubilités de l'hydrogène, de



**Fig. 4.27.** Influence de la température sur la diffusivité de l'hélium dans la silice vitreuse d'après les résultats expérimentaux de divers auteurs ; d'après [169].

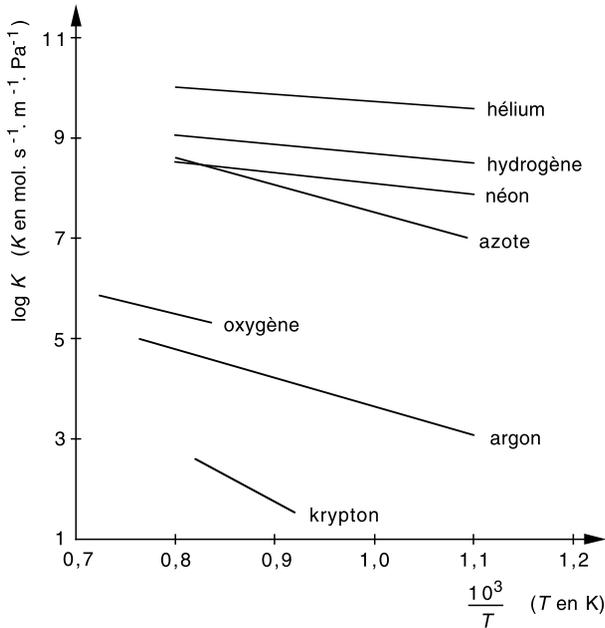
l'hélium et du néon varient entre  $10^{17}$  et  $10^{18}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  [169]. On peut en déduire que, tant que la pression partielle du gaz diffusant reste inférieure à 1 atm, il n'occupe pas plus de 0,1 % des sites interstitiels. Ainsi les atomes du gaz n'exercent pas d'influence mutuelle et il a un comportement de gaz idéal.

Lorsque la température varie, la diffusivité d'un gaz obéit à l'équation (4.18). En prenant les logarithmes, cette équation devient

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta H}{RT}.$$

Avec les valeurs expérimentales de la diffusion de l'hélium dans la silice publiées par divers auteurs, Shelby [169] a obtenu, en portant  $\log D$  en fonction de  $1/T$ , non pas exactement la droite arrhénienne mais une légère courbure qui laisse penser que  $D_0$  pourrait varier avec la température (Fig. 4.27). Mais généralement on admet que la diffusion des gaz obéit à une loi simplement arrhénienne ( $D_0 = \text{cte}$ ).

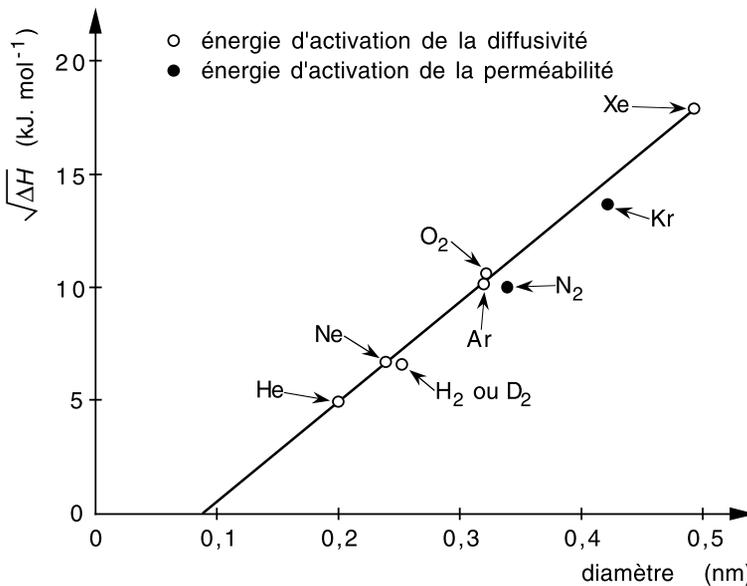
La figure 4.28 rassemble les résultats concernant l'influence de la température sur la perméabilité de la silice à divers gaz [169]. On voit que,



**Fig. 4.28.** Influence de la température sur la perméabilité à divers gaz de la silice vitreuse ; d'après [169].

selon le gaz, l'énergie d'activation  $\Delta H$  varie. D'après la théorie d'Anderson et Stuart [144], on peut assimiler  $\Delta H$  à l'énergie de déformation du réseau qu'implique le changement de site de la molécule de gaz. Suivant ce modèle,  $\Delta H$  devrait être proportionnelle au carré de la différence entre le diamètre de la molécule et le diamètre de l'« orifice » par où la molécule doit passer pour aller d'un interstice à l'autre. La figure 4.29 montre, dans le cas de la silice, que  $\sqrt{\Delta H}$  est en effet une fonction linéaire du diamètre moléculaire du gaz. On voit en outre (Fig. 4.29) que  $\Delta H$  s'annule pour un diamètre moléculaire de 0,1 nm environ ce qui, selon le modèle, devrait correspondre au diamètre de l'« orifice ». Cette valeur ne paraît pas irréaliste.

Lorsque des sites interstitiels du réseau sont occupés par des ions modificateurs, la perméabilité à un gaz donné décroît. La figure 4.30 montre l'influence de la teneur en oxydes alcalins sur la perméabilité à l'hélium de verres de silicate [169]. On voit que, si l'on fait exception du lithium, la nature de l'alcalin n'intervient pas et seule compte sa concentration. Il est possible que, pour la perméabilité, le facteur important soit la variation de la distance moyenne de saut, qui résulte de l'occupation partielle des sites interstitiels par les alcalins.

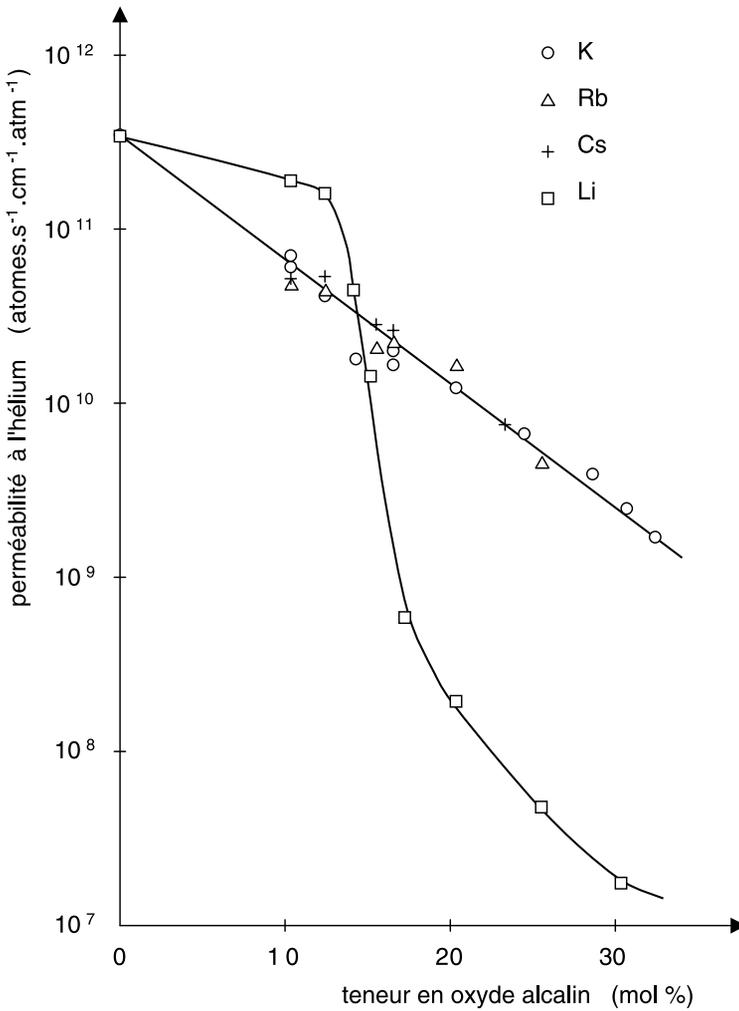


**Fig. 4.29.** Influence de la dimension de la molécule de gaz sur l'énergie d'activation de la diffusion dans la silice ; d'après [169].

Le comportement des verres de silicate de lithium a été interprété par Shelby [169] à partir des données relatives à la démixtion de ce type de verre [170]. Son diagramme de phases (Fig. 4.31) fait apparaître trois régions selon la concentration en  $\text{Li}_2\text{O}$  :

1. Si le liquide ne contient que quelques pourcents d'oxyde de lithium, sa microstructure consiste en une phase continue riche en silice et contenant des gouttelettes d'une phase riche en lithium.
2. Si le liquide contient plus de 20 % d'oxyde de lithium, on observe une phase continue riche en lithium avec des gouttelettes d'une phase riche en silice.
3. Dans le domaine de composition intermédiaire, la morphologie consiste en deux phases continues interconnectées.

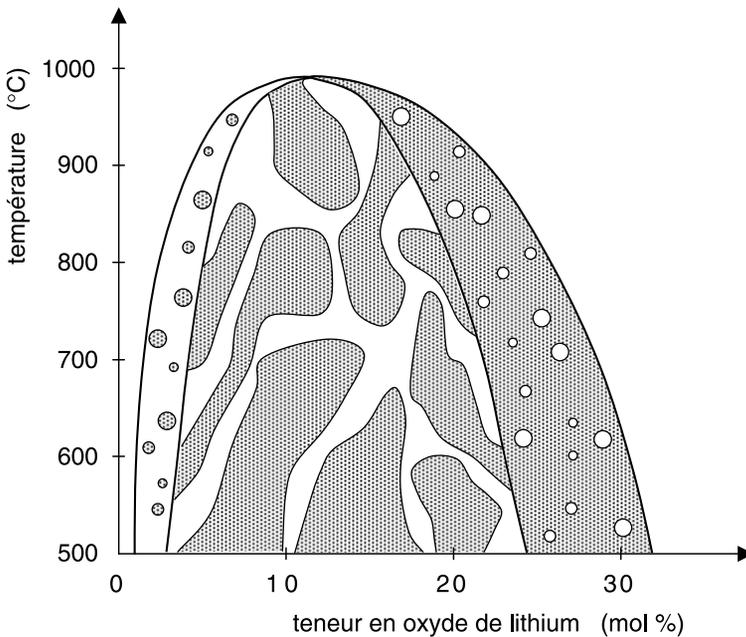
Pour la perméabilité aux gaz, la caractéristique importante à considérer est la continuité de la phase la plus riche en silice, car c'est la plus perméable. Si cette phase est continue, la perméabilité du verre est élevée. Si au contraire, elle se présente sous forme de gouttelettes, la perméabilité du verre ainsi démixé est plus basse que celle du verre homogène de même composition.



**Fig. 4.30.** Influence de la teneur en oxyde alcalin sur la perméabilité à l'hélium de verres de silicate à 200 °C ; d'après [169].

Les verres de silicates de sodium contenant moins de 20 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  présentent aussi une séparation de phase. De ce fait leur perméabilité offre des similitudes avec celle des verres au lithium [171, 172].

Sur un plan pratique chaque fois qu'on utilise le verre pour contenir une atmosphère qui doit être contrôlée, sa perméabilité aux gaz est importante.



**Fig. 4.31.** Diagramme de phases du silicate de lithium. □ Phase riche en silice ; ■ Phase riche en oxyde de lithium. D'après [170].

La diffusion de l'oxygène de l'air à travers la paroi mince en verre d'une ampoule électrique peut entraîner la destruction du filament par oxydation. De même, lorsqu'une enceinte sous vide fonctionne à température élevée, la diffusion de l'hélium à travers les enveloppes en silice peut s'avérer néfaste compte tenu de ce que la proportion en volume de ce gaz dans l'air est de  $5,3 \cdot 10^{-6}$ . Il y a lieu également, lors du chauffage d'une enceinte, de prendre garde au « dégazage » du verre, ce dégazage portant notamment sur la vapeur d'eau.

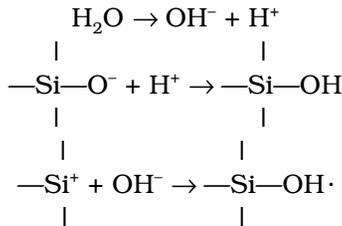
Lorsque les molécules diffusantes ne sont pas celles d'un gaz inerte, il arrive qu'il y ait réaction avec le réseau vitreux. Si un verre contenant des ions de métaux de transition est mis en contact d'une atmosphère contenant de l'hydrogène, la diffusion de ce gaz dans le verre entraîne la réduction des ions métalliques à un état d'oxydation moindre avec en conséquence l'apparition fréquente de colorations. Si le verre contient des ions d'argent, d'or ou de cuivre, leur réduction par l'hydrogène peut aller jusqu'à l'état atomique créant des atomes métalliques qui s'agglomèrent en formant des colloïdes [173].

### 3. Durabilité chimique du verre

L'expression « durabilité chimique » fait référence à la résistance à la corrosion produite par l'eau, les atmosphères humides et les agents chimiques en général.

#### 3.1. Durabilité du verre de silice

Lorsque une surface de verre vient d'être produite, les liaisons non saturées Si—O— et Si— réagissent très rapidement avec les gaz de l'atmosphère : oxygène, eau, dioxyde de carbone [114]. Dans le cas de l'eau, il y a dissociation de la molécule et formation de groupes Si—OH qu'on appelle fonctions silanols :



C'est une réaction très exothermique (environ 20 kcal. mol<sup>-1</sup>) qui, par conséquent, est favorisée par rapport aux réactions avec les autres gaz. La surface du verre se tapisse entièrement de fonctions silanols. Puis, viennent se fixer, par des ponts hydrogène, des molécules d'eau physisorbées (Fig. 4.32). L'existence de ces groupes moléculaires ont été mis en évidence

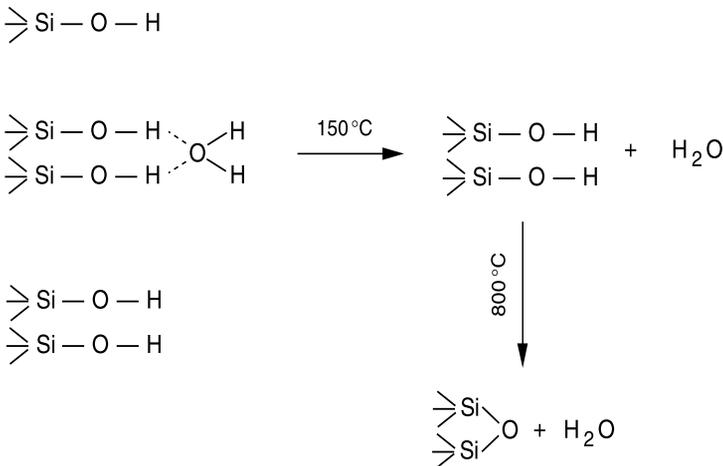
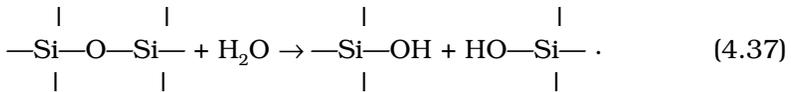


Fig. 4.32. Groupes moléculaires sur la surface du verre ; d'après [174].

par la spectrométrie infrarouge [174] qui distingue les différentes fonctions hydroxyles par leurs fréquences de vibration. Les molécules physiosorbées peuvent être éliminées par un chauffage à 150 °C dans le vide, car leur énergie d'adsorption ne dépasse pas 3 kcal. mol<sup>-1</sup> alors que les groupes silanols ne commencent à disparaître qu'au-delà de cette température (Fig. 4.32).

En plus des groupes Si — OH situés sur la surface du verre, il existe des Si — OH « internes » [141]. Ils proviennent de la diffusion de molécules d'eau dans les interstices du réseau. Une partie de ces molécules réagit avec les liaisons Si — O :

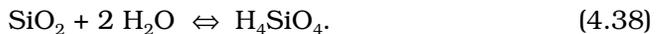


Une relation entre la concentration en eau moléculaire  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  et la concentration en silanols  $C_{\text{SiOH}}$  a été établie par Moulson et Roberts [175]

$$C_{\text{SiOH}} = K (C_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$$

où  $K$  est une constante d'équilibre. En appliquant la loi de Henry, on en déduit que la concentration de silanols « internes » doit être proportionnelle à la racine carrée de la pression de vapeur d'eau.

La solubilité du verre de silice dans l'eau est très faible : 1,3.10<sup>-3</sup> mol. l<sup>-1</sup> [176]. Au bout d'un an des grains de silice continuellement agités dans l'eau ont perdu moins de 1 ppm [177]. Selon Doremus [141] cette faible dissolution est amorcée par la réaction (4.37). Lorsque plusieurs liaisons Si—O voisines sont rompues, des fragments du réseau finissent par se détacher sous forme d'acide silicique non ionisé : H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>



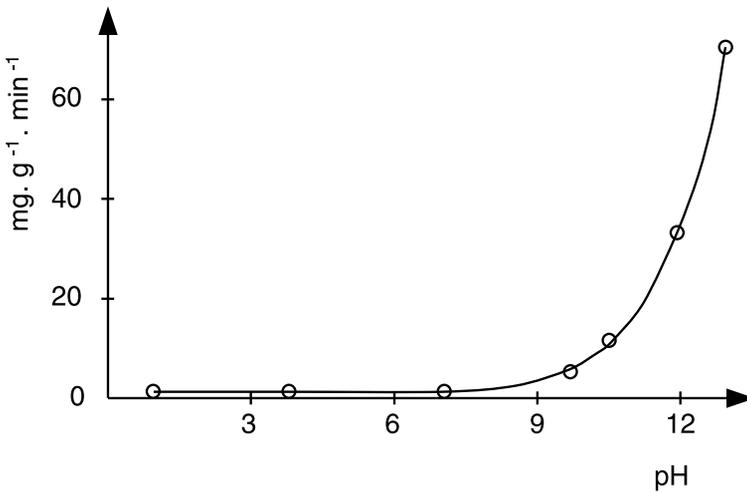
Lorsque le verre de silice est en contact d'une solution, la solubilité reste constante si le pH varie de 2 à 8. Au-dessus du pH = 8, elle s'élève brutalement (Fig. 4.33) car les OH<sup>-</sup> de la solution provoquent l'ionisation de l'acide silicique :



ce qui entraîne le déplacement vers la droite de l'équilibre de la réaction (4.38) et donc la dissolution de la silice [177].

### 3.2. Durabilité des autres verres

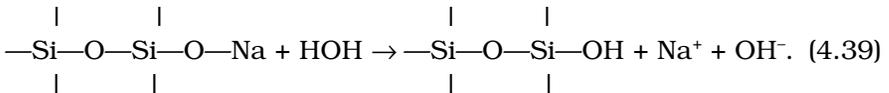
Les verres d'oxydes n'ont pas de porteurs libres et sont peu conducteurs. Ils ne sont donc pas sujets à une corrosion électrochimique impliquant une réaction de type oxydo-réduction. En revanche, malgré leur réputation



**Fig. 4.33.** Influence du pH sur la vitesse d'attaque de la poudre de silice à 80 °C ; d'après [177].

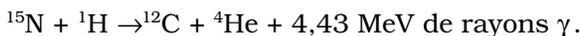
de matériaux inertes, ils peuvent être sujets à des attaques chimiques résultants de réactions du type acide-base entre, d'une part un proton, un ion hydronium ou une molécule d'eau, et d'autre part les cations qu'ils contiennent.

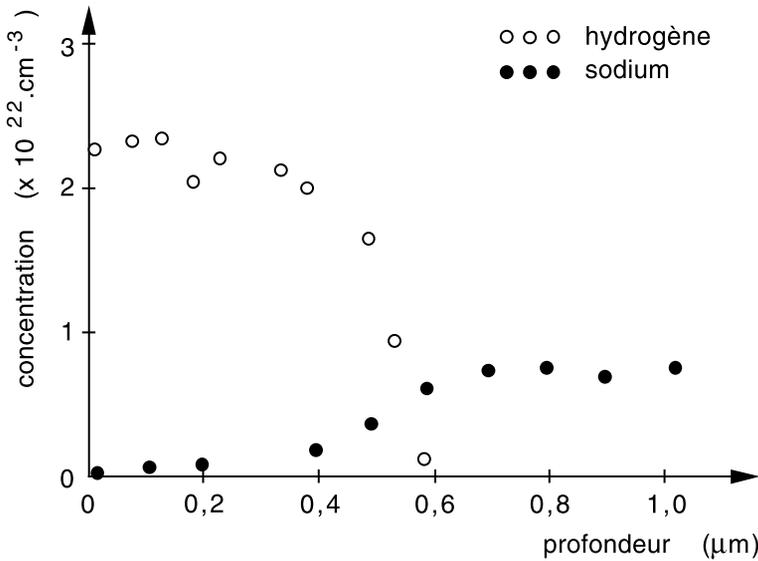
Les verres de silicates sont les sels d'un acide faible et de bases fortes. Ils peuvent donc subir une réaction d'hydrolyse qu'on appelle parfois lixiviation :



Tandis que Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> passent en solution, le proton du groupe silanol SiOH échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieur : il diffuse dans le verre. La cinétique de la lixiviation est donc contrôlée par l'interdiffusion entre l'alcalin du verre et le proton.

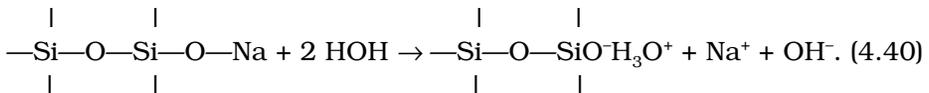
En réalité, il semble que, tout au moins à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est le proton hydraté (H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) qu'on appelle hydronium, plutôt que le proton seul. Lanford [178] s'est efforcé de déterminer les profils de diffusion de l'hydrogène et du sodium dans les couches superficielles d'un verre sodocalcique hydraté. Dans ce dessein il a exploité la réaction nucléaire





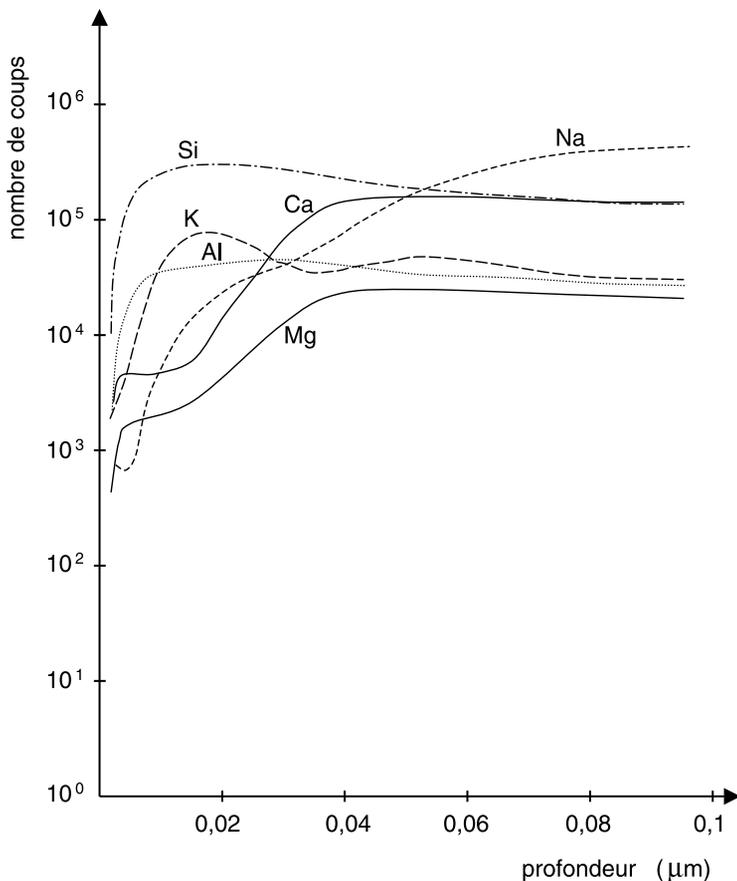
**Fig. 4.34.** Profils de concentration de l'hydrogène et du sodium dans un verre sodocalcique immergé pendant 560 heures dans de l'eau à 95 °C ; d'après [178].

Il s'agit d'une réaction « résonante » car elle ne se produit que lorsque l'énergie de  $^{15}\text{N}$  vaut précisément 6,385 MeV. En utilisant cette propriété Lanford *et al.* ont obtenu les profils de la figure 4.34 qui montre qu'un Na<sup>+</sup> est remplacé par trois hydrogènes. Il convient donc, tout au moins pour ce verre, d'écrire l'équation (4.39) sous la forme :



Lorsque le verre contient plusieurs cations, chacun d'eux est l'objet d'une lixiviation avec un profil de concentration spécifique. La figure 4.35 montre les profils enregistrés par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) à la surface intérieure d'une bouteille de champagne après un an de contact avec le vin. On voit que ces profils ne concernent que quelques centièmes de micromètres.

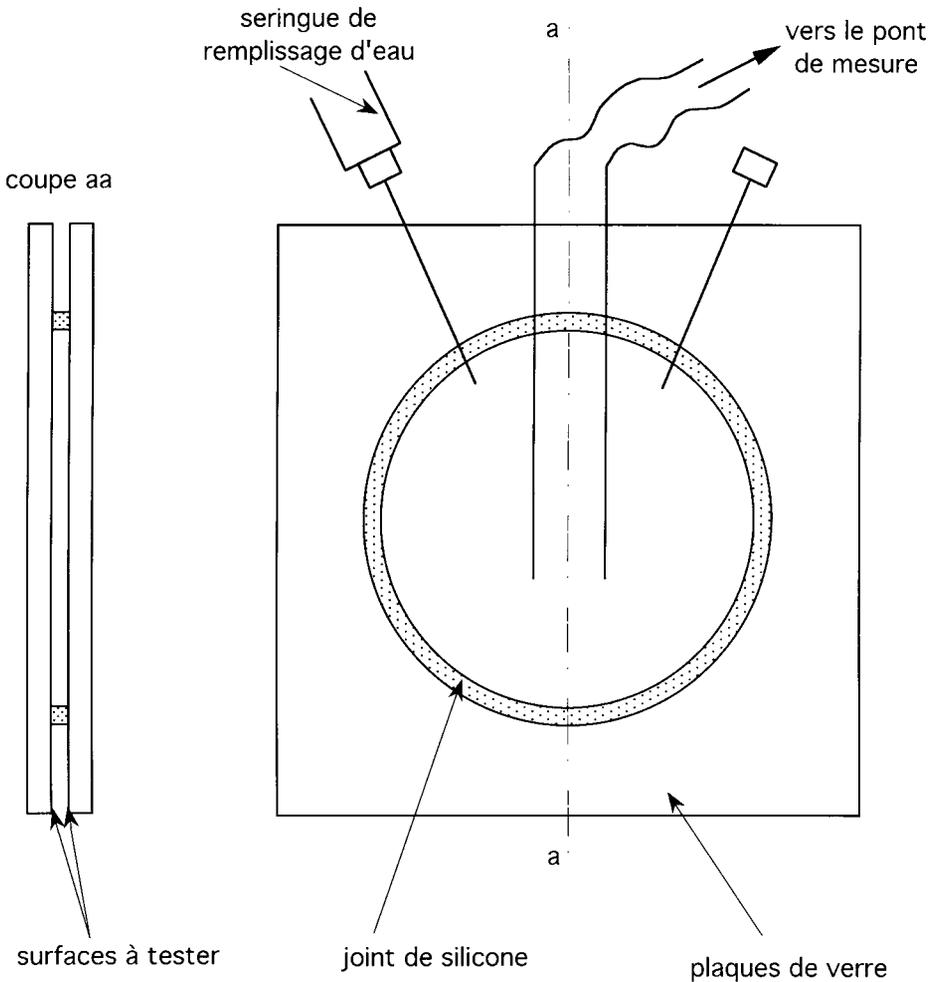
Si l'ion OH<sup>-</sup> est fortement dilué dans l'eau comme dans le cas du verre d'un vitrage sous la pluie ou de la surface interne d'une bouteille, la réaction précédente n'est pas nuisible car elle s'arrête d'elle-même. La quantité d'alcalins qui sort du verre varie, selon les lois de la diffusion, comme



**Fig. 4.35.** Profils SIMS obtenus sur une bouteille de champagne après contact d'un an avec le vin.

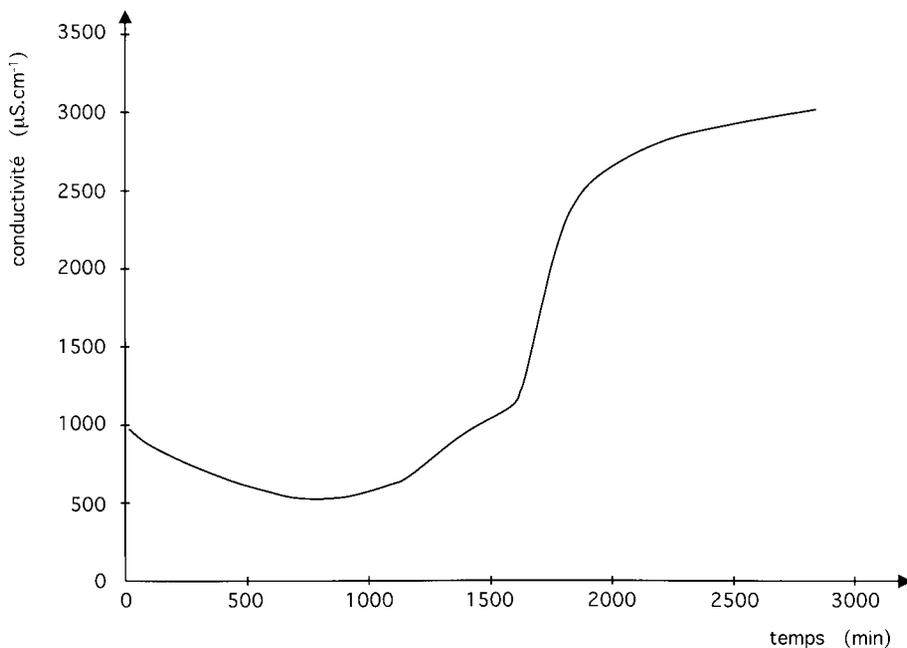
la racine carrée du temps de contact. Les couches superficielles sont « passivées », car le proton est beaucoup plus solidement lié à l'oxygène que ne l'est l'alcalin. Le verre garde sa transparence puisque le réseau n'est pas altéré.

En revanche, si l'eau en contact avec le verre occupe un faible volume et n'est pas renouvelée — comme par exemple si deux vitrages sont stockés l'un contre l'autre ou bien s'il reste quelques gouttes d'eau au fond d'une bouteille ou si de la laine de verre se trouve dans une atmosphère humide — elle devient progressivement une solution alcaline puisque la réaction (4.40) montre que lorsque deux molécules d'eau pénètrent dans



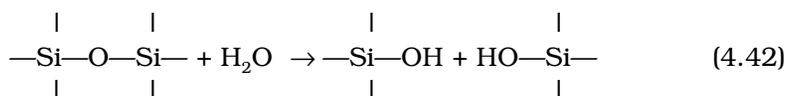
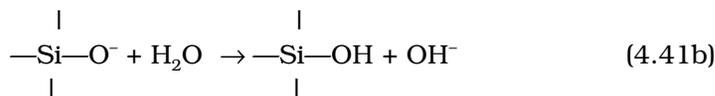
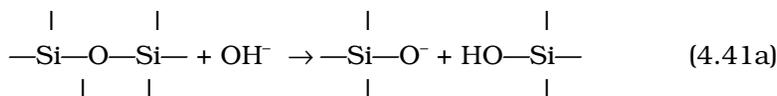
**Fig. 4.36.** Schéma d'une cellule de Harris.

le verre elles sont remplacées dans la solution par  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Cette évolution est bien mise en évidence avec la cellule de Harris (Fig. 4.36). C'est un récipient dont les parois sont constituées des surfaces de verre à tester. Remplie d'eau pure, cette cellule est ensuite portée à  $95^\circ\text{C}$ . Deux électrodes plongées dans l'eau montrent que la conductivité s'élève brusquement lorsque le pH atteint 10 environ par suite de la réaction avec le verre (Fig. 4.37).

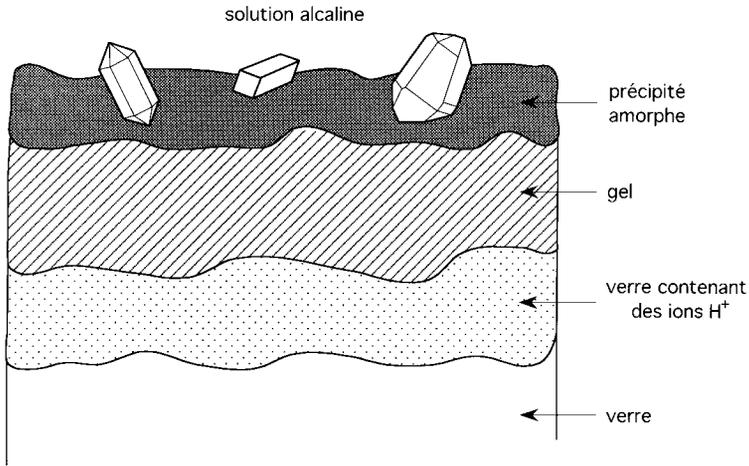


**Fig. 4.37.** Variation de la conductivité de l'eau à 95 °C en fonction de la durée du contact avec des surfaces de verre.

La présence d' $\text{OH}^-$  en forte concentration provoque une réaction différente de la précédente. Il s'agit d'une attaque du réseau vitreux par la solution alcaline :



L'ion  $\text{OH}^-$  est momentanément consommé par la réaction (4.41a) mais le groupement  $\text{Si—O}^-$  qui vient d'être créé interagit avec l'eau pour le reformer immédiatement par la réaction (4.41b). Il s'agit donc globalement d'une hydrolyse du réseau par l'eau, analogue à la réaction (4.37) mais catalysée



**Fig. 4.38.** Coupe schématique de la surface corrodée d'un verre.

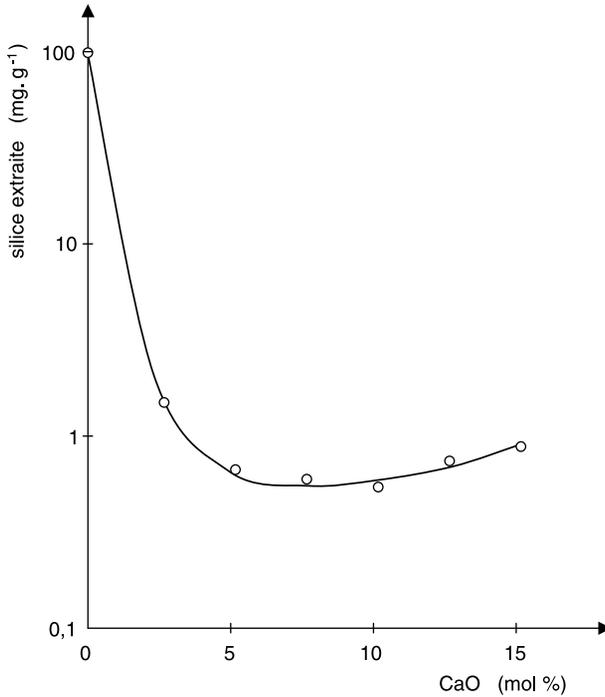
par la présence d'ions  $\text{OH}^-$ . Puisque la concentration en  $\text{OH}^-$  ne change pas dans la solution, la quantité de verre hydrolysé varie linéairement avec le temps et n'est limitée que par la solubilité dans l'eau de l'acide silicique.

Schématiquement, après un contact prolongé avec une pellicule d'eau, la surface du verre est constituée d'un empilement de plusieurs zones (Fig. 4.38) :

- La zone intérieure est le verre non modifié.
- Lorsqu'on se rapproche de la surface, apparaît une zone où le réseau vitreux n'est pas altéré mais où les cations sont partiellement remplacés par des ions hydronium ou des protons.
- Plus près encore de la surface, l'hydrolyse partielle du réseau conduit à une structure ouverte, analogue à un gel, dans laquelle les molécules d'eau peuvent facilement pénétrer.
- Lorsque la solution est saturée de certains cations et/ou de silicates, une couche formée de précipités amorphes ou cristallins recouvre la surface.

Les épaisseurs relatives de ces diverses couches dépendent des conditions du contact et de la composition du verre.

La composition du verre a une influence déterminante sur sa corrosion par l'eau. Si le pH de la solution en contact ne dépasse pas 7, l'attaque du réseau ne se produit pas. Cette condition est satisfaite si le verre ne contient pas d'ions modificateurs. L'eau a un effet chimique quasi négligeable



**Fig. 4.39.** Effet de CaO sur la quantité de silice extraite d'un verre de composition  $(25-x) \text{Na}_2\text{O}$ ,  $x\text{CaO}$ ,  $75\text{SiO}_2$ , à  $75^\circ\text{C}$  pendant 5 heures dans une solution de  $\text{pH} = 10$  ; d'après [124].

sur la silice vitreuse (Sect. 3.1) comme sur le quartz. La présence d'alcalins dans la composition fait chuter rapidement la durabilité, non seulement à cause de l'introduction de cations mobiles, mais aussi par la présence des oxygènes non-pontants qui créent un réseau plus « ouvert » et donc plus favorable à la diffusion des cations. Le rôle néfaste des alcalins est réduit par l'introduction dans la composition d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou de  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui maintiennent la connectivité du réseau en présence de cations modificateurs (voir Chap. 1, Sect. 3). Les obsidiennes, verres naturels d'alumino-silicates, qui ont parfois plusieurs dizaines de millions d'années, illustrent bien la durabilité de ces compositions.

L'influence bénéfique de la présence d'alcalino-terreux dans la composition du verre sur sa durabilité est très marquée. La figure 4.39, tirée des travaux de A. Paul [124] montre comment varie le taux de  $\text{SiO}_2$  dissous dans une solution de  $\text{pH} = 10$  en fonction de la teneur en CaO dans le verre. On attribue généralement cet effet à la précipitation, sur la surface

du verre, des silicates alcalino-terreux qui jouent un rôle de barrière pour les éléments hydrolysables.

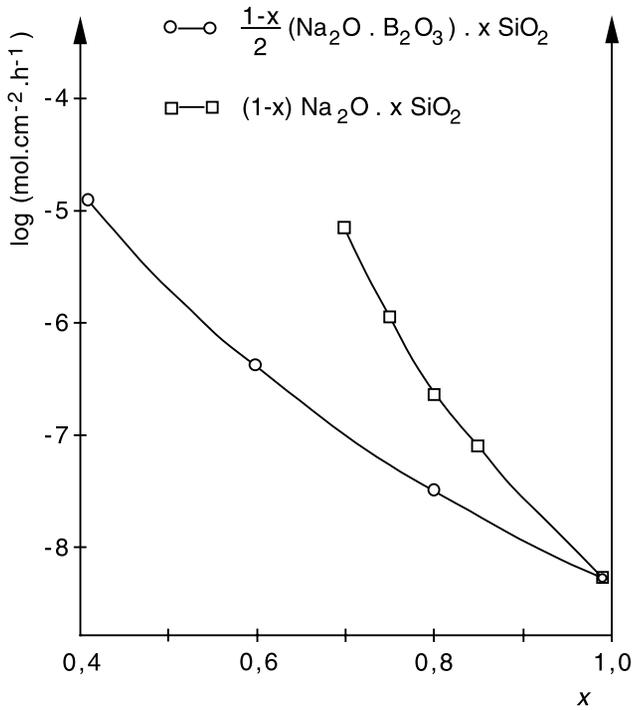
Dans la pratique, les conditions d'attaque les plus défavorables sont réunies lorsque les articles en verre sont stockés dans un local dont la température subit de fortes et fréquentes variations. Le pH du petit volume d'eau condensée à chaque cycle peut s'élever dangereusement. Pour empêcher la corrosion lorsqu'on emmagasine du verre plat, on interpose parfois entre les feuilles un papier contenant des composants acides.

### 3.3. Cas particulier des verres de borosilicate

La corrosion des verres de borosilicate mérite une attention particulière. Selon Bunker *et al.* [179], pour une teneur fixée de  $\text{SiO}_2$ , la meilleure résistance à l'hydrolyse d'un borosilicate de sodium est obtenue lorsque le rapport des teneurs en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  est voisin de 1 et que donc la proportion des bores tétraédriques est maximale. Pour expliquer cette propriété on suppose que le sodium associé au bore tétraédrique ne participe pas à l'échange d'ions avec les hydronium. Lorsqu'il y a un excès d'alcalin, le réseau vitreux subit l'hydrolyse après l'échange d'ions entre les hydronium et les sodium liés à un oxygène non-pontant. Si par contre il y a trop de bore, on observe une tendance à la séparation de phases. La phase boratée est plus susceptible d'être hydrolysée que la phase silicatée. Le verre poreux de silice qui subsiste en surface après l'hydrolyse de la phase boratée n'est pas à même de constituer une barrière efficace à la diffusion.

La figure 4.40 compare les vitesses de dissolution des verres de silicate de sodium à celle des verres de borosilicate de sodium dont le rapport des teneurs de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  vaut 1 [179]. On voit que pour les deux familles, moins les verres contiennent de silice plus ils sont attaquables mais que les borosilicates le sont bien moins que les silicates.

Pour la vitrification des déchets nucléaires, les principaux critères de sélection sont une grande durabilité chimique et une basse température d'élaboration, ce qui permet notamment d'éviter la vaporisation des matières radioactives au cours de la fusion [180]. Actuellement les compositions retenues sont le plus souvent des alumino-boro-silicates élaborables à 1100 °C dans un pot en acier réfractaire chauffé par induction. En France, le CEA a particulièrement étudié la composition R7T7 :  $\text{SiO}_2$  45,1,  $\text{Na}_2\text{O}$  9,8,  $\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  2,0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  18,9,  $\text{CaO}$  4,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  3,8,  $\text{PF}_2\text{O}_3$  13,7,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,3,  $\text{ZnO}$  2,5. Dans cette composition, le symbole PF (produits de fission) regroupe les éléments résultant de la dissolution du combustible irradié (Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr,



**Fig. 4.40.** Vitesse de dissolution des verres de silicate et de borosilicate de sodium en fonction de leur teneur en silice ; d'après [179].

Nd, Sm, Gd). L'extrapolation des résultats des tests de corrosion en laboratoire conduit à la conclusion que, dans un environnement géologique, la perte de masse d'éprouvettes cylindriques de ce verre serait de 0,1 % après 10000 ans [181].



# Les compositions chimiques des verres

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles (Tab. 5.I).

**Tableau 5.I.** Les différentes catégories de verres industriels.

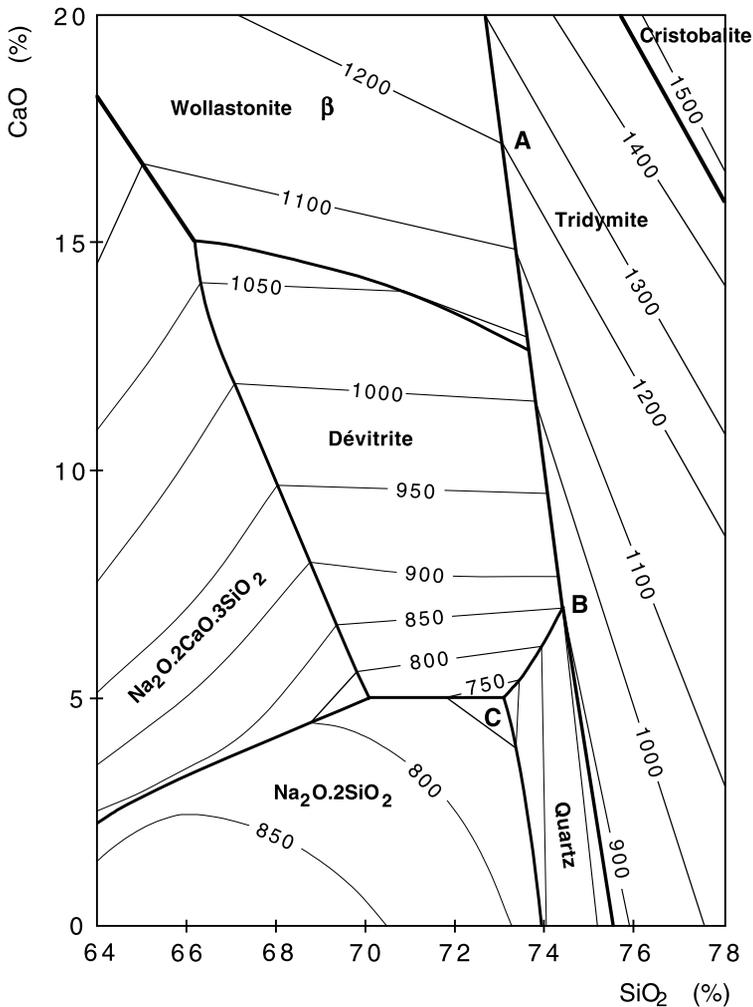
Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	$\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$	Fibres de renforcement
Verre au plomb	$\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}$ , $\text{K}_2\text{O}$	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	$\text{SiO}_2$	Fibres optiques
Zircone	$\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Renforcement du ciment
Bioverres	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$	Médicales
Verres fluorés	$\text{ZrF}_4$ combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Culinaires Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge
Métallique	Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayons atomiques différents	Renforcement béton Industrie électrique

## 1. Les verres sodocalciques

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille sodocalcique. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. Les verres les plus anciens, élaborés au troisième millénaire av. J.-C., en font également partie. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration.

Nous avons vu (Chap.1 Sect. 3.2) que, dans une composition verrière, le rôle des oxydes alcalins est de former avec la silice des silicates à bas point de fusion. Mais les silicates alcalins ont un grave inconvénient : ils sont solubles dans l'eau. Les silicates de calcium sont bien moins fusibles mais, en revanche, ils ont l'avantage de ne pas être solubles. Le compromis naturel résulte des caractéristiques du diagramme de phases  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ . Sur la figure 5.1 sont indiqués respectivement en abscisse et en ordonnée les pourcentages massiques de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ . Le pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  en chaque point est le complément à 100 %. Les courbes en trait gras sont les frontières séparant les différents domaines de cristallisation. Les courbes en trait fin sont les isothermes de liquidus. Elles sont comparables à des courbes de niveau topographiques. Lorsqu'on passe d'un domaine de cristallisation à un domaine voisin, leur réseau change généralement d'aspect. Dans le système  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ , la frontière la plus remarquable est la ligne ABC qui marque la limite des domaines des cristaux de  $\text{SiO}_2$  : tridymite et quartz, où les isothermes de liquidus s'élèvent rapidement à mesure qu'on se rapproche de la composition de la silice pure. On remarque que la ligne ABC s'éloigne peu d'une droite verticale. Le long de cette frontière le taux de silice reste compris entre 73 et 75 %. Par conséquent, lorsqu'on se déplace sur cette ligne, cela revient à substituer  $\text{CaO}$  à  $\text{Na}_2\text{O}$  et inversement. La figure 5.2 montre que lorsque  $\text{Na}_2\text{O}$  remplace  $\text{CaO}$ , la viscosité diminue mais surtout on note une baisse importante de la température de liquidus, jusqu'au point C qui correspond à l'eutectique ternaire, à l'intersection du domaine du quartz, de la dévitrification et de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{SiO}_2$ . En ce point la température de liquidus est 725 °C.

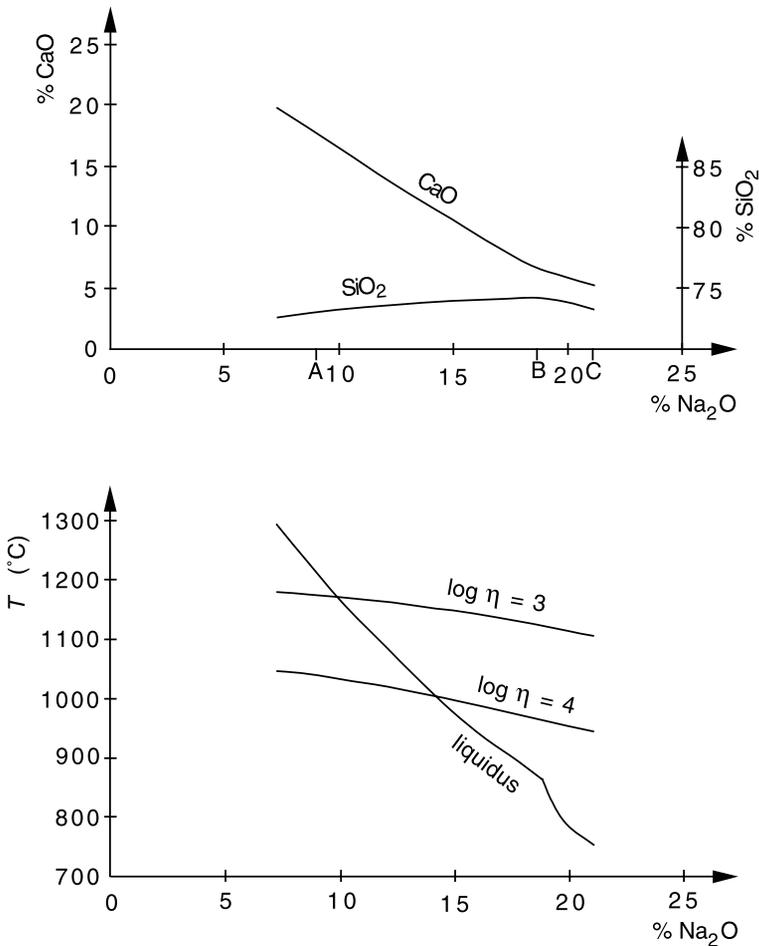
La baisse de la température de liquidus est d'un double intérêt pratique : d'une part la température de fusion est abaissée, d'autre part on peut refroidir la fonte jusqu'à ce qu'elle ait la viscosité convenable pour le formage, sans risquer la cristallisation. Le domaine exploité industriellement se situe au voisinage de la ligne ABC, à la gauche de celle-ci. Il faut prendre garde de ne pas trop réduire la teneur de  $\text{CaO}$  de façon à limiter la solubilité du verre. On peut choisir par exemple : 74  $\text{SiO}_2$ , 15  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11  $\text{CaO}$ . La viscosité de cette composition est suffisamment basse pour permettre son élaboration à l'aide d'un feu de bois (1400 °C) et d'autre part



**Fig. 5.1.** Diagramme de phases du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  ; d'après [182].

elle est suffisamment élevée à 1100 °C (soit 100 °C au-dessus du liquidus) pour commencer les opérations de formage. Enfin la résistance à l'eau de ce verre est suffisante pour la gobeletterie, les bouteilles et le vitrage.

Comme les verriers de l'époque romaine, ceux du Moyen Âge, sans aucune connaissance de chimie, ont longtemps ignoré la présence indispensable de la chaux. Ils croyaient que le verre ne devait comporter que deux constituants : le sable et le fondant. On s'accorde à penser que, dans l'Antiquité, le fondant était principalement le « natron » qui était un carbonate de sodium naturel. À cette époque les lacs salés abondaient



**Fig. 5.2.** Variations des compositions, des viscosités et des températures de liquidus le long de la ligne eutectique du système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ .

dans la région du delta du Nil. En s'asséchant chaque été, ils faisaient apparaître des dépôts de natron, substance principalement utilisée dans le monde antique comme agent dessicant, pour conserver les aliments ou pour les procédés de momification. C'était la matière première égyptienne la plus exportée, en volume. Les deux principaux gisements de natron se trouvaient à l'ouest du delta, l'un près de Naucratis, l'autre dans l'oasis du Wadi Natrum. Apportée par caravanes, la matière était chargée sur des chalands qui descendaient, jusqu'à la mer, la branche canopique du Nil. Les sables utilisés, comme ceux qu'on trouvait à l'embouchure de l'oued Belus, en Phénicie, contenaient plus de 7 % de CaO sous forme de débris

de coquillages. Après la chute de l'Empire romain, on exploita de plus en plus, comme fondant, sur les bords de la Méditerranée, les cendres de plantes des terres salées du littoral. Leur nom variait suivant la région : dans les pays arabes le kali dont on a tiré le mot alcali, dans la région d'Alicante la barilla, en Provence et au Languedoc la soude et la salicorne. Plus au nord ces plantes ne pouvaient se développer et on se rabattait sur les cendres de varech, de fougères, de charme et de hêtre. Par exemple, les verreries normandes utilisaient les cendres de varech produites dans les îles Chausey. Il n'y avait toujours pas d'ajout volontaire d'un porteur d'oxyde de calcium ou de magnésium. Heureusement, les sables pouvaient contenir du calcaire et de l'alumine et les cendres des végétaux recelaient toujours des carbonates de calcium et de magnésium. Comme, dans ces dernières, il y avait aussi des impuretés colorantes. A. Barovier, à Murano, eut l'idée, vers 1450, d'extraire les « sels » solubles des cendres en soumettant celles-ci à une lixiviation avec de l'eau chaude. Il obtint un verre : le « cristallo » dont la transparence eut à l'époque un grand succès. Heureusement pour sa durabilité, le cristallo contenait environ 5 % de CaO. On ne sait pas si Barovier ne traitait qu'une partie des matières premières ou s'il introduisait la chaux autrement. En revanche, il est avéré que la présence d'oxyde de manganèse dans le cristallo assurait une décoloration chimique complémentaire (voir Chap. 3, Sect. 2.1.2).

C'est probablement en Europe centrale, peut-être dès le XIV<sup>e</sup> siècle, que pour la première fois, on a procédé à un ajout volontaire de calcaire. Initialement, il semble que le but poursuivi était purement économique : il s'agissait de réduire la consommation des cendres puis des « sels » issus de la lixiviation. Le verre obtenu était facile à façonner à froid et peu attaquant par l'eau. Ainsi est né le « cristal » de Bohême [183].

L'introduction volontaire de chaux associée aux « sels » extraits des cendres s'est répandue progressivement en Europe. Vers 1750, Deslandes à la manufacture de glaces de Saint Gobain, confronté à une forte demande qualitative du marché, fit adopter, pour l'élaboration du verre à glace, la composition : sable de Creil 39,4 %, sel extrait de soude d'Espagne 17,9 %, chaux 4,5 %, calcin 38,2 %, ce qui donne un verre de composition : silice 74,0 %, soude et potasse 17,5 % et chaux 8,5 % [184].

Les verres sodocalciques modernes contiennent d'autres oxydes en petites quantités notamment  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui, à partir de quelques dixièmes de %, améliore sensiblement la résistance à l'eau. Un autre oxyde qu'on trouve toujours dans le verre plat est MgO qui, lorsqu'il remplace partiellement CaO, réduit notablement la température de liquidus. Cela permet de disposer d'un liquide très visqueux dès le début du formage. On recherchait particulièrement cette condition lorsqu'on étirait le verre par le procédé Fourcault et qu'on redoutait les dévitrifications sur la débiteuse (Chap. 7, Sect. 3.1).

## 2. Les verres au plomb

L'introduction d'oxyde de plomb dans la composition des verres remonte au XVII<sup>e</sup> siècle. À cette époque la verrerie anglaise était en difficulté, car les forêts des îles Britanniques étaient peu étendues et le bois était réservé prioritairement à la construction navale. Le chimiste Thomas Percivall conçut un four qui utilisait le charbon, qui, lui, était abondant. Il était nécessaire, pour éviter que les fumées réductrices ne provoquent la coloration du verre, d'utiliser des creusets fermés. Muni de cet outil, un verrier, George Ravenscroft, s'efforça de mettre au point un verre transparent pouvant rivaliser avec le cristal et le cristal de Bohême, et moins tributaire des matières premières importées, notamment les cendres de plantes marines. En 1675, il eut l'idée d'utiliser de la litharge et du salpêtre mélangés à une pierre siliceuse anglaise de grande pureté, appelée flint. Le verre qu'il réalisa contenait  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . Il s'élaborait sans difficulté dans le creuset fermé car, grâce à la présence du salpêtre et à l'absence de contact avec des flammes réductrices, il demeurait dans un état oxydé ce qui évitait la précipitation de plomb métallique au fond du creuset. On l'appela verre flint ou cristal au plomb. Il offrait beaucoup d'avantages. Plus fusible que le verre sodocalcique, il était plus facile à travailler à chaud. Sa résistance à l'eau était satisfaisante à condition de limiter la teneur en potasse. En outre, son indice de réfraction élevé et sa forte dispersion lumineuse lui donnaient un éclat remarquable ; de plus, sa grande densité lui conférait une belle sonorité. Il s'imposa pour toutes les pièces de verrerie décoratives.

La verrerie d'art n'est pas la seule à tirer parti des verres au plomb. Ils sont largement utilisés en optique instrumentale (Chap. 3, Sect. 3.2). On exploite également leur propriété d'absorption des rayonnements  $\gamma$  ou X. On a d'abord réalisé avec ces verres des écrans de protection pour la radioscopie puis des hublots d'observation pour l'industrie nucléaire. Les enveloppes des tubes à rayons cathodiques doivent aussi absorber les rayons X émis par l'anticathode. Les premiers tubes de télévision étaient entièrement formés de verre au plomb. Mais comme celui-ci jaunissait légèrement sous l'action des rayonnements, il a été remplacé, pour les écrans de télévision couleur, par des verres d'autres oxydes de métaux lourds : baryum et strontium.

## 3. Les verres de borosilicates

Vers 1880, Otto Schott à la faveur des nombreux essais qu'il effectuait sur les borosilicates pour élargir la gamme des verres d'optique, se rendit compte que l'introduction de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans la composition améliorait

sensiblement la résistance du verre au choc thermique et aux attaques chimiques. En 1887, il proposa des manchons en verre borosilicate pour les lampes Auer. Un peu plus tard, Corning développa un verre résistant aux chocs thermiques pour les globes des lanternes des chemins de fer US. Par rapport à un silicate alcalin, la composition retenue consistait à remplacer une grande partie des alcalins par  $B_2O_3$  et un peu d' $Al_2O_3$ . Le coefficient de dilatation du verre de composition : 81 %  $SiO_2$ , 12 %  $B_2O_3$ , 2 %  $Al_2O_3$ , 5 %  $(Na_2O + K_2O)$  vaut  $32 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  soit trois fois moins qu'un verre sodocalcique. Cette propriété remarquable résulte de la faible proportion d'oxygènes non-pontants (Chap. 2, Sect. 1). Initialement, Corning développa cette composition pour répondre au marché des séparateurs de bacs d'accumulateur, mais plus tard, J. Littleton, dans cette société, démontra l'intérêt de ce verre, baptisé Pyrex, en verreries culinaire et de laboratoire.

Par suite de leur excellente résistance à la corrosion (Chap. 4, Sect. 3.3), un autre grand domaine d'application des verres de borosilicate concerne la chimie et la pharmacie. Les flacons en verre ne doivent pas relâcher d'ions alcalins dans le liquide qu'ils contiennent, même en autoclave. Le « verre neutre », souvent utilisé en pharmacie, a pour composition pondérale : 62 %  $SiO_2$ , 12 %  $B_2O_3$ , 6 %  $Al_2O_3$ , 2 %  $BaO$ , 1 %  $ZnO$  et 10 %  $(Na_2O + K_2O)$ .

Dans les laboratoires de chimie, les calcinations sont souvent effectuées dans des tubes de combustion. Ces derniers doivent être constitués d'un verre à  $T_G$  élevé. Il s'agit d'un borosilicate dans la composition duquel on a ajouté de l'alumine et des alcalino terreux et réduit le taux d'alcalins : 55 %  $SiO_2$ , 8 %  $B_2O_3$ , 21 %  $Al_2O_3$ , 5 %  $CaO$ , 9 %  $MgO$ , 2 %  $Na_2O$ . On obtient ainsi un  $T_G$  à 730 °C, à comparer à 560 °C pour le Pyrex.

Inversement, il existe des domaines d'application pour lesquels on a besoin d'un verre fluide à haute température. C'est le cas de la laine d'isolation qu'on fibre à l'aide d'une filière centrifugeuse en alliage réfractaire Ni—Cr dont la température ne peut excéder 1100 °C. Ce procédé de fibrage nécessite une viscosité inférieure ou égale à  $10^2$  Pa.s. En outre, pour éviter tout risque de cristallisation dans la filière, il faut que la température de liquidus soit plus basse d'au moins 100 °C. Enfin, la fibre obtenue doit à la fois être stable dans un milieu aqueux et se dissoudre dans les alvéoles pulmonaires en cas d'inhalation. L'ensemble de ces conditions a conduit à la fin des années quatre-vingts à une composition de borosilicate riche en alcalins et contenant un peu d'alumine : 65 %  $SiO_2$ , 2 %  $Al_2O_3$ , 8 %  $CaO$ , 2,5 %  $MgO$ , 17 %  $Na_2O$ , 1 %  $K_2O$ , 4,5 %  $B_2O_3$ . La solubilisation des oxydes modificateurs et de  $B_2O_3$  fait apparaître un gel silico-alumineux instable dans le fluide biologique [185].

Les dispositifs d'affichage par cristaux liquides qu'on utilise en grande quantité pour les calculatrices, les ordinateurs portables et les écrans

plats de télévision, comportent une feuille de verre qui sert de support pour une matrice de petits cristaux liquides (pixels), en silicium amorphe. Compte tenu de la densité de ce réseau, la stabilité dimensionnelle du substrat doit être assurée au micromètre près. Cette condition doit être remplie par la feuille de verre bien que la technologie du silicium amorphe oblige à un séjour de la feuille à 400 °C. En outre, la qualité des pixels n'est sauvegardée que si le taux d'alcalins qu'ils contiennent reste à un niveau très bas. Pour cette application très exigeante, la feuille de verre est généralement un borosilicate sans alcalin dont le  $T_C$  se situe vers 640 °C.

## 4. Les verres d'alumino-silicates

Le verre « E » fut développé d'abord pour une application purement électrique en 1940. Il s'agissait de réaliser un tissu isolant, à faible perte diélectrique et résistant à la chaleur et aux attaques hydrolytiques pour des appareillages électriques de puissance (générateurs, moteurs, transformateurs). La firme américaine Owens-Corning Fiber Glass choisit une composition voisine de l'eutectique 22 SiO<sub>2</sub>, 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9 CaO, dont le liquidus est à 1170 °C. Environ 7 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> furent ajoutés pour pouvoir fibrer vers 1150 °C. Au début de la seconde guerre mondiale, on se rendit compte, en fabriquant des radômes avec des fibres de verre E, que lorsqu'on les mélangeait à une résine de synthèse (thermodurcissable ou thermoplastique) elles en transformaient complètement les propriétés mécaniques. Le module d'Young, la résistance mécanique et la dureté sont considérablement renforcés. Les composites qu'on réalise par association fibres de verre-résine sont largement imputrescibles et incombustibles. Ils connaissent de ce fait de multiples applications dans les transports, le bâtiment et la marine de plaisance.

Des performances mécaniques encore plus élevées sont obtenues avec des verres du système SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il s'agit des verres « S » et « R ». Les compositions industrielles sont voisines de l'eutectique 65 SiO<sub>2</sub>, 25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 MgO dont le liquidus est à 1475 °C. Le remplacement de CaO par MgO permet d'atteindre un module d'Young d'environ 90 GPa. En outre la résistance à la corrosion est remarquable. Mais compte tenu de ce que ces verres nécessitent des températures de 1700 °C pour leur élaboration, leurs applications sont limitées à des composites « haut de gamme » comme ceux qui servent pour les pales d'hélicoptère.

En dehors des fibres de renforcement, un domaine d'intérêt pour les alumino-silicates concerne les verres devant subir la trempe chimique [186]. Le renforcement de ces verres par échanges d'ions est en effet facile à réaliser, car d'une part la diffusivité des alcalins y est grande et d'autre part la température de transition vitreuse est élevée.

## 5. Les verres à base de zircon

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, il est apparu particulièrement intéressant de renforcer le ciment par des fibres de verre. La difficulté à surmonter était de trouver les compositions verrières résistant aux solutions fortement alcalines comme le sont les composés cimentaires. Les meilleures compositions sont celles qui contiennent  $ZrO_2$ . Un exemple de compromis entre les impératifs de prix de revient des matières premières et les conditions d'élaboration et de fibrage est représenté par la composition : 61,5 %  $SiO_2$ , 1 %  $Al_2O_3$ , 16 %  $Na_2O$ , 3 %  $K_2O$ , 1,5 %  $CaO$ , 17 %  $ZrO_2$ .

Le verre alcali-résistant Cem-FIL<sup>®</sup> est produit sous forme de grosses bobines de fil. Une technique de projection simultanée sur des moules, du mélange cimentaire et de 3 à 5 % de fil de verre coupé, permet d'obtenir des panneaux plans ou ondulés ainsi que des profilés aux propriétés mécaniques améliorées.

## 6. Les verres de phosphates

Malgré leur faible résistance hydrolytique, les verres de phosphates ont suscité un intérêt économique, notamment à cause de leurs propriétés optiques. Il est possible d'introduire des quantités importantes de fer dans leurs compositions et ainsi d'absorber fortement le proche infrarouge, sans que leur transparence dans le visible en soit affectée [187]. On a ainsi réalisé des filtres pour objectifs de projection cinématographique en verre de phosphate qui ont l'avantage d'éviter l'échauffement de la pellicule.

D'autre part, on a constaté qu'il est possible d'élaborer des verres de phosphates sans inclusions métalliques dans des creusets de platine. Pour cette raison, des verres de phosphates ont été développés afin de produire des lasers de grande puissance.

## 7. La silice

Le verre de silice réunit des qualités exceptionnelles sur le plan de la réfractarité, de la résistance au choc thermique, de la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique. On l'utilise notamment pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optique pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs, les hublots de la navette spatiale.

Le verre de silice est très difficile à élaborer non seulement à cause de sa température de fusion très élevée (1710 °C) mais aussi et surtout à

cause de la viscosité très forte ( $10^5$  Pa.s) du liquide à cette température, ce qui rend très laborieuses les opérations d'affinage. Pratiquement la production industrielle du verre de silice a véritablement connu son essor avec le développement des dispositifs de chauffage électrique : arcs, résistors au carbone et fours à induction équipés d'inducteurs en carbone, molybdène ou tungstène. Suivant la qualité de la silice que l'on cherche à obtenir, on fond soit du sable soit de grands cristaux de quartz naturel. Le sable ne fournit qu'un produit translucide, car on ne parvient pas à extraire toutes les bulles d'air présentes dans le liquide. Avec les cristaux purs on obtient au contraire un verre non diffusant particulièrement apprécié en optique.

Compte tenu des très grandes difficultés rencontrées pour obtenir de la silice pure par fusion de matières premières, on a cherché à développer des technologies toutes différentes. En 1934, J.F. Hyde de Corning a ouvert une voie en montrant qu'en vaporisant du chlorure de silicium liquide dans la flamme d'une torche de soudeur, on recueille une « suie » de silice extrêmement fine et pure. Un traitement thermique ultérieur de cette poudre permet d'obtenir des pièces massives par frittage. C'est par un procédé analogue d'élaboration de verre de silice et d'oxyde de titane, à partir de l'état gazeux, qu'ont été réalisés les hublots de la navette spatiale, afin de résister aux énormes chocs thermiques à la rentrée dans l'atmosphère. La même technique a été utilisée pour obtenir le miroir du télescope spatial Hubble mais sa principale application concerne les fibres pour télécommunications (voir Chap. 7, Sect. 4.4).

Une autre méthode de synthèse de la silice transparente fut élaborée en 1939 par H.P. Hood et M.E. Nordberg de Corning, et appelée le procédé VYCOR. Elle repose sur l'exploitation d'un domaine de séparation de phase liquide-liquide dans le système  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Une fonte de composition  $2/3 \text{SiO}_2$ ,  $1/3 \text{B}_2\text{O}_3$ , 7 %  $\text{Na}_2\text{O}$  produit, en se refroidissant, un verre constitué de deux phases interconnectées. L'une de ces phases a la composition : 95 %  $\text{SiO}_2$ , 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . L'autre phase est un borosilicate de sodium facilement soluble dans l'acide sulfurique. Le verre est fondu et formé par les procédés conventionnels. Après formage, les objets sont traités à l'acide pour en extraire la phase soluble. La phase restante, à 96 % de silice est consolidée par frittage, avec un petit retrait, entre 900 et 1200 °C. Ce procédé ne s'applique qu'aux objets à paroi mince compte tenu des difficultés d'extraction de la phase soluble dans les fortes épaisseurs.

## 8. Les vitrocéramiques

Le verre a naturellement tendance à dévitrifier, mais on est réellement parvenu à contrôler la cristallisation d'un volume de verre qu'au milieu du

vingtième siècle. Il semble que la première mention d'une céramisation maîtrisée date de 1954. À cette époque, S.D. Stookey produisait des images photographiques latentes dans des verres contenant de petites quantités d'argent, d'or ou de cuivre, ainsi que de l'oxyde de cérium. Il fit une découverte inattendue ; il se rendit compte que si le verre contenait du lithium, un traitement thermique vers 600 °C provoquait une précipitation de micros cristaux de métasilicate de lithium, chaque cristal étant nucléé à partir d'un colloïde métallique. Les images photographiques étaient ainsi « opalisées ». En outre, la phase opale s'est révélée beaucoup plus soluble que le verre clair dans l'acide fluorhydrique. On pouvait ainsi enlever avec une grande précision toute la partie préalablement exposée à l'éclairage UV. Ce produit appelé « Fotoform » était donc « photo-usinable ». Stookey raconte qu'un jour le contrôleur de température de son four se dérègla si bien que le traitement thermique eut lieu à 800 °C, température à laquelle le verre de silicate de lithium est normalement ramolli. Stookey eut l'heureuse surprise de constater, en ouvrant le four, que l'échantillon qui s'y trouvait n'était pas déformé. En voulant extraire cette plaquette du four, celle-ci s'échappa des mors de la pince et tomba sur le carrelage. Elle rendit un son métallique sans se briser. Elle était totalement cristallisée [188].

D'une manière générale une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle « verre précurseur ». Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. Pour que la cristallisation homogène ait lieu il faut la présence d'une forte densité de points de nucléation microscopiques, provenant d'une solution d'un constituant en faible concentration introduite dans le liquide verrogène.

Une première famille de nucléants est constituée par certains constituants qui, comme les métaux nobles, sont solubles à haute température dans le liquide verrogène mais précipitent lors du refroidissement sous forme d'agrégats de quelques nanomètres : or, cuivre, argent, sulfure de sélénium, sulfure de cadmium, sels fluorés... Les concentrations de ces nucléants sont habituellement de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  en masse.

Une seconde famille de nucléants est obtenue lorsque le verre contient certains oxydes qui, comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ , favorisent la séparation de phases. Les interfaces constituent alors des zones privilégiées de nucléation des cristaux.

La maîtrise de la cristallisation nécessite que les deux domaines de température où se produisent la nucléation et la croissance des cristaux soient bien séparés l'un de l'autre.

La cristallisation contrôlée permet de conférer à des objets élaborés et mis en forme par les techniques verrières des propriétés entièrement nouvelles. La première application des vitrocéramiques, appelée Pyroceram,

concernait le radôme d'un missile balistique. Le verre mère avait une composition proche de l'eutectique du système  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . En utilisant comme nucléant  $\text{TiO}_2$ , on a obtenu une vitrocéramique à base de cordiérite ( $2 \text{MgO}$ ,  $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5 \text{SiO}_2$ ) dont le coefficient de dilatation est  $26 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Cette composition, exempte d'oxydes alcalins, conduisait à des pertes diélectriques très faibles ce qui est essentiel pour la transparence aux ondes radar. Cette matière avait en outre une excellente résistance à l'abrasion.

Le système ternaire  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (LAS) est le précurseur de trois cristaux remarquables :  $\beta$ -eucryptite ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2 \text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -spodumène ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4 \text{SiO}_2$ ), et  $\beta$ -quartz dont les coefficients de dilatation sont très faibles. Une première vitrocéramique basée sur ce système et obtenue avec  $\text{TiO}_2$  comme nucléant concernait une gamme d'articles blancs de cuisson (Corningware).

Une autre application, très spectaculaire, est relative aux miroirs en Zérodur de 8,2 m de diamètre pour le télescope géant installé à l'observatoire du mont Cerro Paranal, au Chili (Schott). Chaque ébauche de 23 tonnes a été coulée dans un moule centrifugé. Lorsque la température descend à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , la viscosité est assez élevée pour que la courbure de la face supérieure, produite par la rotation du moule, soit figée. Le moule est alors placé dans un four de recuisson et il est refroidi en trois mois jusqu'à la température ambiante. Le démoulage est une opération délicate qui nécessite un jeu de 18 ventouses pour déplacer le miroir sans lui imposer de contraintes. Ensuite les deux surfaces du miroirs sont usinées. Puis le verre est replacé dans le four pour être céramisé en neuf mois, avant d'être réusiné pour lui donner la forme finale. L'agent de nucléation est  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le coefficient de dilatation de cette vitrocéramique est inférieur à  $10^{-7} \text{K}^{-1}$  entre  $50$  et  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

À partir du système LAS on peut obtenir, en limitant la taille des cristaux par rapport à la longueur d'onde de la lumière, des vitrocéramiques transparentes. Dans le cas des casseroles Vision et des plaques de cuisson de cuisinières électriques, les microcristaux ont une taille d'environ  $0,1 \text{ } \mu\text{m}$ . Mais, de manière plus inattendue, on a récemment découvert que certaines vitrocéramiques, dont la phase cristallisée, constituée de cristaux de  $9$  à  $18 \text{ } \mu\text{m}$ , occupe environ le quart du volume, ne diffusent pratiquement pas la lumière [189].

## 9. Les verres fluorés

Du côté de l'infrarouge la limite spectrale de transparence du verre dépend de la plus grande fréquence naturelle des vibrations moléculaires du réseau. Cette fréquence naturelle sera d'autant plus petite que les ions en

présence sont plus lourds et moins chargés. Pour pouvoir développer des fibres optiques transmettant l'infrarouge, on a exploré le domaine des verres où l'oxygène serait remplacé par le fluor, dont l'anion monovalent  $F^-$  est plus lourd que l'ion divalent  $O^{2-}$ . En 1975 [190], une série de verres fluorés dont le formateur est le fluorure de zirconium  $ZrF_4$  fut décrite. Par la suite, d'autres formateurs comme  $AlF_3$ ,  $GaF_3$  et  $InF_3$  furent revendiqués. Les premiers verres synthétisés étaient des fluoro zirconates ternaires de type  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LnF_3$ ,  $Ln$  étant un lanthanide ou l'yttrium. Par la suite, on se rendit compte que l'ajout de quelques pour cent d'aluminium permet de stabiliser le réseau vitreux. Par exemple, la composition 53  $ZrF_4$ , 20  $BaF_2$ , 4  $LaF_3$ , 3  $AlF_3$ , 20  $NaF$  a un  $T_G$  à 262 °C. Les vibrations des liaisons  $Zr-F$  et  $In-F$  ont lieu respectivement à 580 et 510  $cm^{-1}$  alors que celle de la liaison  $Si-O$  se produit à 1100  $cm^{-1}$ . La conséquence sur le spectre de transmission apparaît sur la figure 3.4. L'hygroscopicité et la tendance à la dévitrification limitent les applications des fibres de fluorures aux courtes et aux moyennes distances, notamment les fibres sources laser et les fibres amplificatrices pour télécommunication.

## 10. Les verres de chalcogénures

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes. On les appelle verres de chalcogénures. Dans les années soixante ces verres connurent un grand succès lorsqu'on y observa une transition entre deux états de faible et forte conduction électrique [191]. L'enthousiasme retomba lorsqu'il fut avéré que cette transition provenait d'un début de dévitrification, phénomène dont la reproductibilité était insuffisante pour une application aux mémoires d'ordinateur. Mais les recherches entreprises permirent d'étudier les mécanismes de conduction électronique dans les solides amorphes [134] et mirent en évidence la remarquable transparence de plusieurs familles de ces verres dans l'infrarouge par suite de la masse atomique élevée de leurs éléments constitutifs. La figure 3.4 montre par exemple le spectre de transmission du verre  $Te_2Se_3IAs_4$  dont le  $T_G$  est à 118 °C [192]. Actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser  $CO_2$  et pour la spectroscopie infrarouge à distance.

Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [192a]. On dépose sur un substrat conducteur de la chaleur une couche de  $Ge_2Sb_2Te_5$  de 20 nm environ. Avec un laser de 10 mW qui délivre des impulsions de 50 ns à 650 nm, des régions microscopiques de la couche sont chauffées et portées à une température plus élevée que la température de fusion, qui est environ de 600 °C.

Comme leur refroidissement s'effectue extrêmement rapidement, elles sont vitrifiées ce qui fait que leur coefficient de réflexion est bien moindre que celui des zones non chauffées qui, elles, sont restées cristallisées. Ce marquage permet de stocker une information qui peut être exploitée optiquement à l'aide d'un laser de lecture de 1 mW. On efface l'information en réglant la puissance du laser à 4,5 mW. Dans ce cas, la couche irradiée par le laser est portée à une température comprise entre la transition vitreuse et la température de fusion. Il y a alors cristallisation de la substance. La piste du disque peut supporter un autre enregistrement ultérieur. On a vérifié que cette opération peut être reproduite des milliers de fois sans dommage pour le disque.

## 11. Les verres bioactifs

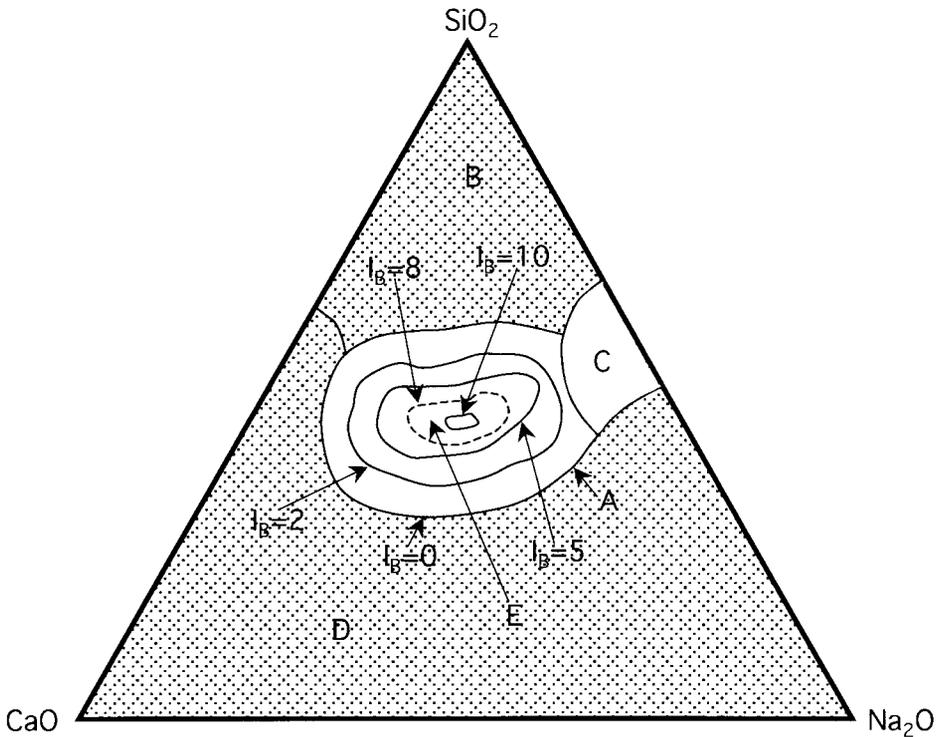
Jusqu'au milieu des années soixante, les implants développés pour la réparation des structures osseuses étaient réalisés à l'aide de matériaux aussi inertes que possible. On pensait qu'il fallait minimiser l'interaction avec le tissu d'accueil pour que l'implant puisse être accepté durant une longue période. Ces substances, métalliques pour la plupart, supportaient mal la nature agressive des fluides biologiques.

En 1972, Hench *et al.* [193] expérimentèrent pour la première fois un verre du système  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ . Puisque le constituant minéral principal de l'os est l'hydroxyapatite phosphocalcique :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , les auteurs espéraient une bonne compatibilité de ce verre avec le tissu biologique. Mais l'examen microscopique de l'évolution de l'interface mit en évidence le rôle essentiel joué par la silice. Plusieurs étapes successives sont distinguées :

- au cours des premières minutes, le passage en solution des alcalins ;
- puis la formation d'un gel de silice très poreux ;
- ensuite la nucléation et la croissance de cristaux d'hydrocarbonates apatitiques ;
- et enfin au bout de 24 h environ, l'adsorption des protéines sous forme de filaments de collagène qui s'enchevêtrent avec les cristaux d'apatite.

À ce stade, l'interface est alors chimiquement et structurellement presque identique à un os naturel. Les tissus humains peuvent s'y fixer et les phases de guérison et de régénération des tissus peuvent avoir lieu.

L'adjectif bioactif sert maintenant à qualifier une classe de matériaux qui ont un comportement vis-à-vis des tissus biologiques intermédiaire entre les matériaux résorbables et les matériaux inertes. Les matériaux bioactifs développent une couche d'apatite hydrocarbonatée qui est responsable de la liaison interfaciale avec le tissu d'accueil.



**Fig. 5.3.** Influence de la composition d'un verre contenant 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'indice de bioactivité  $I_B$  ; d'après [194].

### 11.1. Influence de la composition du verre sur la bioactivité

Hench a introduit la notion d'indice de bioactivité  $I_B$  défini par

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}}$$

où  $t_{0,5bb}$  est le temps en heures au bout duquel la moitié de l'interface est recouverte du composite collagène-apatite.

Pour une série de verres contenant 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, les valeurs expérimentales de  $I_B$  peuvent être représentées sur le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> [194]. La zone A du diagramme (Fig. 5.3) pour laquelle  $I_B > 0$  s'appelle la région de liaison osseuse bioactive. A l'intérieur de la zone A, il y a une zone E plus petite qui correspond à  $I_B \geq 8$ . Pour ce domaine de composition, l'épaisseur de l'interface est élevée et la liaison se fait aussi bien avec le tissu mou qu'avec l'os mais la résistance mécanique diminue.

Hench suggère qu'il existe pour les liaisons osseuse une valeur de  $I_B$  optimale d'environ 4. L'épaisseur de l'interface composite est alors de 30 à 60  $\mu\text{m}$ . Les verres correspondant à la zone C du diagramme sont résorbables et disparaissent au bout de 10 à 30 j d'implantation en étant remplacés par du tissu osseux. Les verres de la zone B sont plus ou moins inertes et sont simplement encapsulés par le tissu vivant. Les verres de la zone D sont difficiles à élaborer et n'ont pas été testés.

Par rapport aux verres sodocalciques ordinaires, les verres bioactifs étudiés par Hench se caractérisent par une teneur en silice inférieure à 60 %, des teneurs élevées en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  et une forte valeur du rapport  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ .

## 11.2. Applications cliniques

L'application du verre bioactif la plus connue a été la reconstruction d'une chaîne d'osselets défectueux de l'oreille moyenne pour le traitement d'une perte d'audition. On a constaté que la liaison est établie avec l'os à l'une des extrémités et avec le tissu mou à l'autre [195].

Une autre application réussie est la réparation de parois endommagées de sinus et d'orbites oculaires réalisée à l'aide de verres développés par l'Abo Academi University de Finlande. Les verres utilisés sont plus complexes mais ils dévitrifient moins facilement. Une composition typique est : 53 %  $\text{SiO}_2$ , 6 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 5 %  $\text{MgO}$ , 22 %  $\text{CaO}$ , 2 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

On a également procédé à la reconstitution de l'arête de mâchoires qui ont tendance à se réduire après une extraction dentaire. Un verre résorbable est inséré sous la gencive sous forme d'implant ou de poudre. Il se transforme ultérieurement en un tissu osseux lié à la mâchoire.

Une difficulté qu'on rencontre avec les verres bioactifs est une insuffisance de leur résistance mécanique. À l'université de Kyoto on a exploré avec succès la possibilité d'améliorer cette résistance en remplaçant le verre par une vitrocéramique. Un système à base de wollastonite et d'apatite est utilisé pour des organes soumis à des chargements comme les disques vertébraux [196]. Une autre solution, actuellement encore à l'étude, consiste à revêtir d'une couche mince de verre bioactif une prothèse métallique. Des expériences sont en cours pour les prothèses de hanche et les implants dentaires.

## 12. Les verres métalliques

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par

condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide [197]. Il s'agissait d'un alliage or-silicium. L'amorphisation par trempe d'un métal pur n'est pas possible. En revanche, on s'aperçut très rapidement après cette première expérience, que d'autres alliages vitreux constitués d'un métal (Pd, Pt, Au, Co, Fe, Cr, Ni...) et d'un non métal (B, C, Si, P...) peuvent être obtenus. L'amorphisation est d'autant plus facile que la composition de l'alliage est proche de l'eutectique (par exemple  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ). Par la suite on s'aperçut également que des binaires constitués de deux métaux de rayons atomiques suffisamment différents peuvent donner un amorphe, par exemple  $\text{Zr}_{70}\text{Be}_{30}$  ou  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ . Enfin, comme cela était prévisible, on constata que l'amorphisation est d'autant plus aisée que le nombre d'éléments de l'alliage est élevé.

Pratiquement, les possibilités de mise en forme sont limitées car les risques de cristallisation deviennent très grands dès qu'on réduit les vitesses de refroidissement. La forme la plus adaptée est le ruban qu'on obtient en projetant un jet d'alliage fondu sur une cible métallique refroidie et en mouvement (Fig. 5.4). La vitesse de refroidissement doit être de l'ordre de

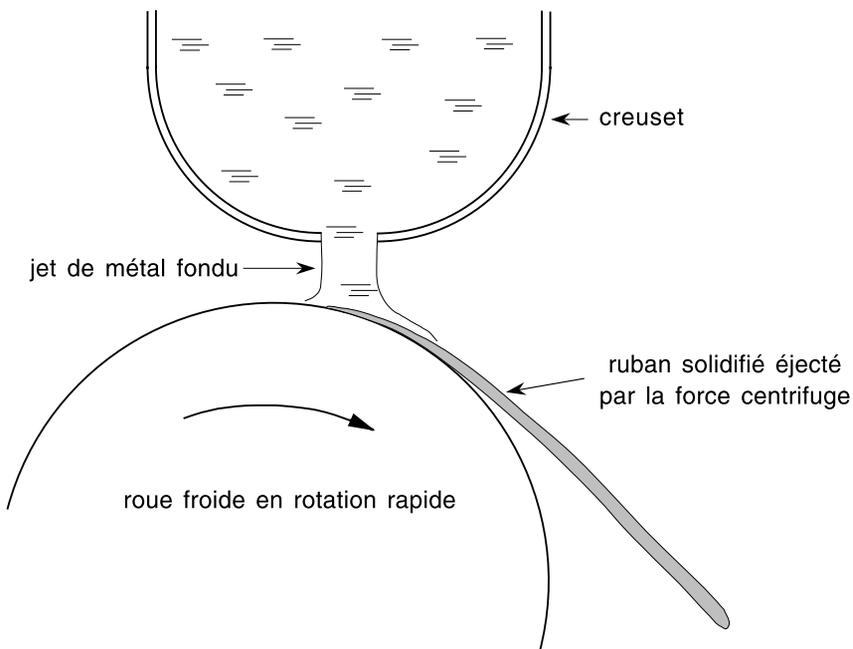


Fig. 5.4. Schéma de principe du procédé d'obtention de ruban de verre métallique.

$10^5 \text{ K.s}^{-1}$ . Ce procédé permet d'obtenir typiquement un ruban de plusieurs millimètres de large et de 20 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Toutefois après la découverte des compositions faciles à amorphiser, on put obtenir des pièces beaucoup plus massives. Inoué [3] revendique une épaisseur de 72 mm avec l'alliage  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ .

Pour qu'un alliage amorphe puisse être considéré comme un verre il faut que, lorsqu'on élève sa température, avec une vitesse d'échauffement modérée, on puisse observer un domaine de surfusion de l'état liquide  $\Delta T_x$  et non une cristallisation immédiate [198]. Pour les compositions les plus facilement vitrifiables,  $\Delta T_x$  atteint 100 K [3].

Par suite de l'absence de dislocations et de joints de grains les verres métalliques sont particulièrement remarquables pour leurs propriétés mécaniques. La résistance à la traction des alliages amorphes  $(\text{Fe,Cr})_{80}(\text{P,C})_{20}$  est environ 1700 MPa soit à peu près cinq fois plus que celle de l'état cristallisé. La dureté est également améliorée. La forme du ruban est bien adaptée aux applications du type renforcement. Par exemple dans le cas du béton on projette sur les façades simultanément le ciment et les rubans métalliques. Une étude récente a montré qu'une addition d'une petite quantité d'Yttrium à un alliage à base de fer permet d'obtenir une résistance mécanique et une dureté particulièrement élevées [198a].

Les verres métalliques sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, car ils présentent peu de pertes par hystérésis et ont une grande perméabilité. On trouve des verres métalliques à base de fer dans les composants des transformateurs électriques et des systèmes de blindage.

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

## 1. Matières premières

Bien que les verres usuels soient constitués d'oxydes, ces derniers sont, à l'exception du sable, peu intéressants parce qu'ils sont chers et difficiles à fondre. Les matières premières sont donc des produits naturels ou synthétiques plus complexes, généralement des carbonates, qui sont soigneusement sélectionnés par chaque verrerie, car ils ont un impact sur le coût du verre (jusqu'à 30 % du prix de revient) ainsi que sur sa qualité et sur les rendements. Les coûts des matières premières varient dans de grandes proportions. La moins chère est le sable dont le prix de départ se situe entre 3 et 15 € la tonne. Le basalte (une des sources d'alumine) coûte environ 8 € la tonne. Le calcaire et la dolomie coûtent moins de 100 € la tonne. Les matières les plus chères sont le carbonate de sodium (environ 150 € la tonne) et les porteurs de bore (300 € la tonne pour le borax et 450 € la tonne pour l'acide borique et la colémanite qui est un borate de calcium naturel). Ces chiffres expliquent pourquoi les verriers s'efforcent de ramener la teneur en alcalins du verre au niveau le plus bas possible et d'utiliser du bore seulement quand ils ne peuvent pas faire autrement. Les coûts du transport qui s'ajoutent au prix de départ sont de l'ordre de 3 à 15 € la tonne.

Les caractéristiques d'une matière première verrière contiennent obligatoirement des spécifications techniques. Il s'agit essentiellement des niveaux de la granulométrie, de l'humidité et du seuil des impuretés, surtout l'oxyde de fer, responsable de la coloration verte. Le verre flotté standard contient près de 0,1 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le verre de flaconnage 5 fois moins et certains verres de couleur 5 fois plus.

L'alumine est un constituant mineur du verre sodocalcique dont elle améliore la résistance hydrolytique, lorsque sa teneur est au moins de 0,6 %. Ce taux est atteint naturellement en Europe méridionale car les sables de ces régions sont « feldspathiques ». Plus au nord, on doit ajouter un porteur d'aluminium, généralement des alumino silicates alcalins qui ont l'avantage d'apporter économiquement  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  (30 à 100 € la tonne au départ). Pour les verres exempts d'alcalins comme le verre E, il faut utiliser des kaolins qui sont des silicates d'alumine hydratés.

D'autres constituants mineurs ont un rôle particulier. Il s'agit des éléments utiles pour la fusion, l'affinage (Sect. 2.2) et la coloration (Chap. 3, Sect. 2).

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

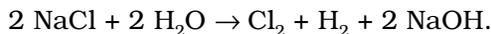
## 1.1. Les porteurs de soude

Jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, le mélange vitrifiable était obtenu en ajoutant au sable soit des cendres provenant de la combustion de plantes méditerranéennes, soit des sels extraits par lixiviation de ces cendres. L'efficacité des cendres végétales en tant que fondant était très variable, ce qui pénalisait les conditions d'élaboration et la qualité du verre. Par ailleurs, la chimie naissante de cette époque avait reconnu que le sel marin est un composé contenant la « soude » : le fondant des verriers. En 1791, Nicolas Leblanc mit au point dans une usine de Saint-Denis, un procédé de fabrication de « soude artificielle » à partir du sel marin [199]. À partir de 1805, les mesures prise pour instaurer le Blocus continental, en entravant le commerce maritime, conduisirent naturellement au développement du procédé Leblanc par lequel on obtint industriellement pour la première fois le carbonate de sodium nécessaire au mélange vitrifiable à partir de sel marin. Selon ce procédé, qui marque le début de la grande industrie chimique, on transforme d'abord le sel marin en sulfate de sodium par l'acide sulfurique, puis le sulfate est réduit en sulfure par le carbone et enfin le sulfure de sodium agit sur le carbonate de calcium pour donner du carbonate de sodium. À partir de 1865 le procédé Leblanc cède progressivement la place à un procédé, mis au point en Belgique par Ernest Solvay, et qui a l'avantage d'être plus économique et d'éviter les températures élevées nécessaires au procédé Leblanc. Le procédé Solvay repose sur le rôle catalytique de l'ammoniac dans la réaction du chlorure

de sodium sur le carbonate de calcium pour donner du carbonate de sodium.

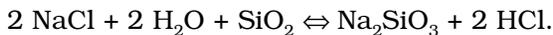
Actuellement le procédé Solvay fournit 70 % du carbonate de sodium utilisé dans le monde. Les 30 % restant proviennent des gisements naturels de sesquicarbonate découverts récemment par des prospecteurs pétroliers dans l'État du Wyoming. Ces dépôts naturels ont été baptisés Trona ; ils constituent une réserve évaluée à 45 milliards de tonnes.

Un produit concurrent potentiel est représenté par la lessive de soude industrielle obtenue par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium :



Le prix de la lessive est très variable car il est tributaire de la demande du marché en dérivés chlorés. Dans les années quatre-vingt-dix il était de 300 € à la tonne alors que dans les années quatre-vingt il était descendu à 70 € à la tonne.

On peut se demander si le verre ne pourrait pas être obtenu simplement par une réaction du type :



Malheureusement la constante d'équilibre de cette réaction est très petite. La réaction s'arrête pour une pression partielle de HCl très faible et donc une proportion infime de silicate produit.

## 1.2. Le calcin

Le calcin est du verre de récupération qu'on emploie comme matière première. Le calcin ménager résultant de la collecte des emballages auprès des particuliers est devenu la matière première la plus importante en volume devant le sable et la seconde en coût derrière le carbonate de sodium. En 2003, on a recyclé 58 % du verre d'emballage en France et 88 % en Allemagne où le tri du calcin par couleur permet de l'utiliser pour la fabrication du verre blanc.

On emploie le calcin ménager pour deux raisons. D'une part, face à la concurrence de la canette métallique ou de la bouteille plastique, il est vital de valoriser l'aspect recyclable et non polluant des produits verriers en préservant les réserves de matières premières et les paysages naturels. D'autre part, la fusion du calcin consomme moins d'énergie que le mélange vitrifiable. Le tableau 6.I indique les différentes parties qui composent les énergies théoriques requises pour élaborer un kilo de verre. Lorsqu'on obtient 1 kg de verre fondu à partir de 1 kg de calcin, on économise la chaleur de réaction des matières premières et l'enthalpie des gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), qui représentent environ 30 % de l'énergie totale d'élaboration, pour une composition sodocalcique. Comme il faut typiquement

**Tableau 6.1.** *Énergies requises pour l'élaboration des verres industriels.*

Composition	Sodocalcique MJ.kg <sup>-1</sup>	Borosilicate (8 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) MJ.kg <sup>-1</sup>	Verre cristal (19 % PbO) MJ.kg <sup>-1</sup>
Chaleur de réaction	0,49	0,41	0,40
Enthalpie du verre	1,89	1,70	1,69
Enthalpie des gaz	0,30	0,14	0,16
Énergie totale	2,68	2,25	2,25

100 kg de fuel pour faire une tonne de verre, les économies d'énergie sont de 30 kg de fuel par tonne de calcin.

La pollution du calcin est un sérieux problème. Les fragments de porcelaine ne fondent pas. Les composés organiques, réducteurs, influent sur la couleur du verre. L'accumulation de plomb peut percer la sole du four. L'aluminium, en réduisant la silice, forme des microbilles de silicium qui fragilisent les bouteilles. Le tri automatique, optique pour les infusibles, par soufflage pour les corps organiques et magnétique pour les métaux, tend à se développer. Après traitement, le calcin revient à 60 € par tonne, prix qu'il faut comparer aux 40 € que coûte la tonne de mélange vitrifiable.

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

Un analyseur infrarouge, placé au-dessus du convoyeur à bande qui transporte les matières premières, mesure en continu l'humidité de celles-ci sur les lignes modernes verrières.

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

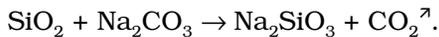
## 2. Les étapes de l'élaboration du verre

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

## 2.1. La fusion

Au cours de la fusion, le mélange vitrifiable est transformé en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins miscibles, c'est-à-dire les plus riches en  $\text{SiO}_2$  et pauvres en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Le carbonate de sodium fond, lorsqu'il est seul, à 850 °C. Mais dès 775 °C, il commence à réagir avec les grains de sable :



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

Quant aux grains de calcaire, ils ne fondent pas mais perdent leur  $\text{CO}_2$  en se transformant en chaux :



La dolomie se décompose de manière analogue, puis  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  se dissolvent dans la phase liquide dont la composition devient très proche de la composition finale. On considère que la fusion est achevée lorsqu'il n'y a plus de particules solides dans le liquide qui est devenu très visqueux et rempli de bulles d'air et de gaz provenant de la décomposition des carbonates et de l'évaporation de l'eau.

On appelle chaleur de fusion, la chaleur à fournir pour obtenir un kilogramme de verre à partir du mélange vitrifiable. C'est la somme de trois composantes : la chaleur de réaction et les chaleurs sensibles du verre et du gaz jusqu'à la température de fusion. Pour la composition sodocalcique, elle vaut environ 0,73 kWh.kg<sup>-1</sup>.

## 2.2. L'affinage et l'homogénéisation

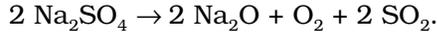
L'affinage est l'étape au cours de laquelle disparaissent les bulles de gaz contenues dans la fonte. La vitesse ascensionnelle  $v$  d'une bulle de gaz de rayon  $r$  dans un liquide de viscosité  $\eta$  vaut :

$$v = \frac{r^2 \rho g}{3\eta} \quad (6.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

À 1450 °C, la viscosité du bain est environ 10 Pa.s. L'application de l'équation (6.1) à une bulle de 0,1 mm de diamètre montre qu'il lui faut environ 140 heures pour s'élever d'un mètre dans le bain. Heureusement, il existe des « affinants », c'est-à-dire des substances en faible concentration qui, en se décomposant à la température de fusion du bain, fournissent

des gaz qui font gonfler les bulles et accélèrent ainsi leur montée. En réalité, les microbulles initiales servent de points de nucléation pour la décomposition de l'affinant. Quand il n'y a plus de microbulles l'affinage est terminé et la décomposition de l'affinant s'arrête aussi. Dans le cas d'un verre sodocalcique, l'affinant est à peu près systématiquement un sulfate (de sodium ou de calcium). Sa décomposition peut s'écrire :



Le gonflage des bulles se fait donc avec un mélange de  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ , mais il y a souvent fixation de l'oxygène par les espèces réductrices que peut contenir la fonte.

En outre, le sulfate a un effet accélérateur sur la phase de fusion. Lorsqu'il est liquide, il est peu miscible au verre fondu. Il se concentre aux interfaces entre le verre et les particules solides ou entre le verre et les gaz. Il joue ainsi le rôle d'un agent tensioactif. En favorisant le contact des grains avec le liquide, il rend plus rapide leur digestion [200].

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

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

### 2.3. Le conditionnement thermique

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

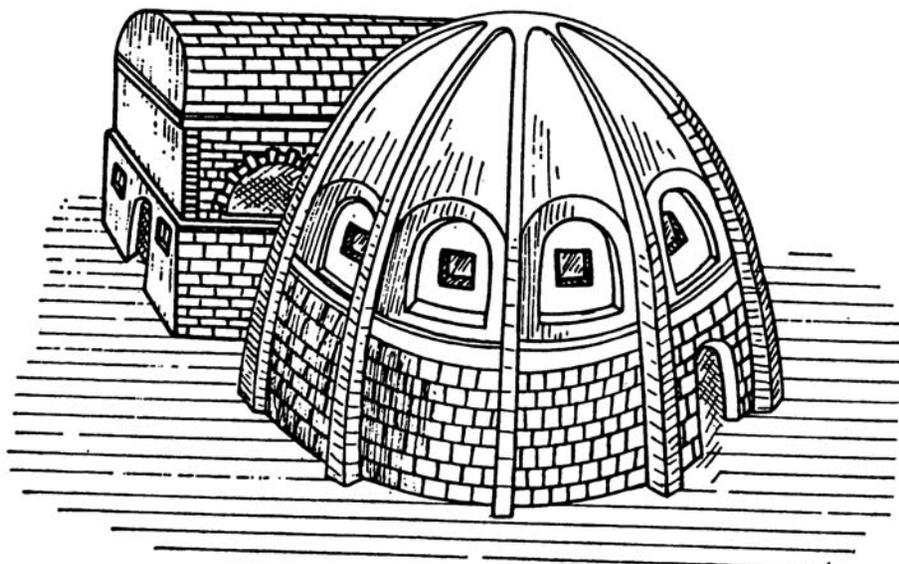


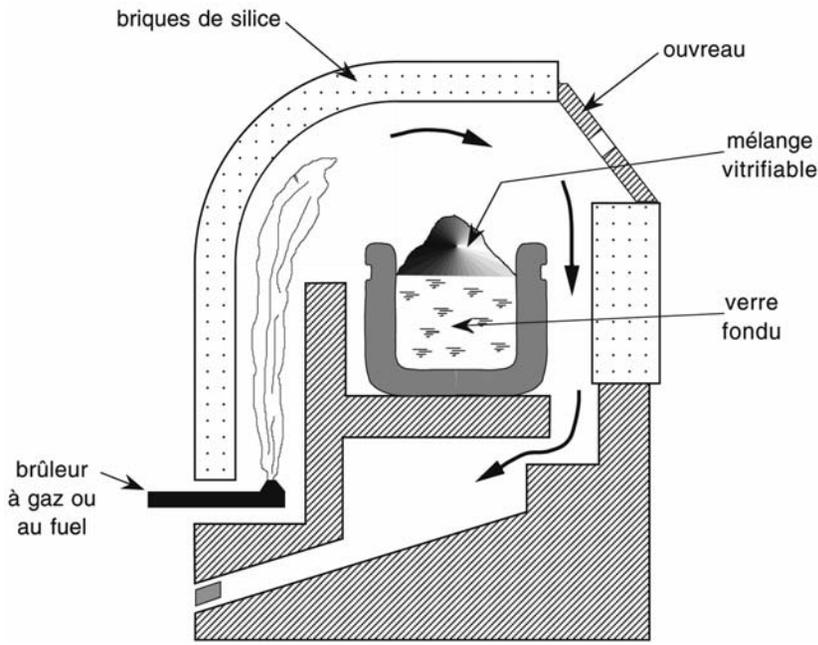
Fig. 6.1. Fournaise du XVI<sup>e</sup> siècle et four de recuit.

### 3. Les fours

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

#### 3.1. Le four à pot

Pendant des siècles le four a conservé des caractéristiques permanentes (Fig. 6.1). Il est constitué de briques, généralement circulaire et surmonté d'un voûte hémisphérique. Le pot, ou creuset, est le plus souvent cylindrique. Sa capacité peut varier de quelques litres à mille litres. Il est réalisé par les verriers en argile alumineuse. Sa fabrication demande plusieurs jours. On le laisse sécher plusieurs mois puis on lui fait subir une « cuisson », c'est-à-dire un traitement thermique très progressif dans un petit four qu'on appelle « arche », avant de l'introduire dans le four de fusion où il est placé au dessus du foyer sur une dalle. Des évidements dans la dalle permettent aux flammes d'entourer le pot sans le frapper directement. Dans la paroi du four, des orifices appelés « ouvreaux » permettent d'y enfourner la composition, d'y « cueillir » le verre fondu et aussi d'évacuer les fumées.



**Fig. 6.2.** Four à pot moderne.

Tout en montant en température, on procède au remplissage du pot par charges successives, d'abord avec du calcin puis avec le mélange. Celui-ci fond lentement à la fois à sa surface supérieure sous l'action des flammes et à sa surface inférieure au contact du verre fondu (Fig. 6.2).

Généralement le verre était cueilli avec une canne et le pot restait dans le four. À la fin du <sup>xvii</sup><sup>e</sup> siècle, l'invention de la coulée sur table impliquait l'opération de la sortie du creuset et de son basculement pour déverser le liquide sur la table. Enfin, une troisième méthode était appliquée pour les verres d'optique : après le guinandage, on laissait refroidir le verre dans le pot. En se solidifiant le verre et le pot se fissaient en gros blocs dans lesquels on taillait les ébauches.

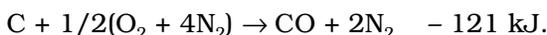
La durée d'un cycle de travail : enfournement, affinage, braise, cueillage du verre, est de l'ordre de 24 h.

Au temps de l'Empire romain, les ateliers où l'on élaborait le verre étaient peu nombreux et localisés en Égypte et en Syrie. Le verre en morceaux obtenu dans ces fours « primaires » étaient acheminés par bateaux en Méditerranée. Il était ensuite fondu, pour la mise en forme, dans des fours « secondaires » [118].

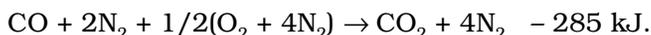
De nos jours, la fusion en pot n'est utilisée que lorsqu'on n'a besoin que d'une quantité de verre limitée : pour la verrerie d'art, pour le flaconnage de luxe ainsi que pour la production de « verre antique » par soufflage de manchon.

### 3.2. Le four Siemens

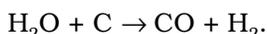
En 1854 une innovation déterminante, due aux frères Siemens, fut l'utilisation d'un gazogène pour la fusion du verre. Le gazogène transforme, par une combustion partielle, le charbon en gaz « pauvre » qui est un mélange d'azote et d'oxyde de carbone :



Dans le four Siemens on exploite la chaleur de combustion du gaz :



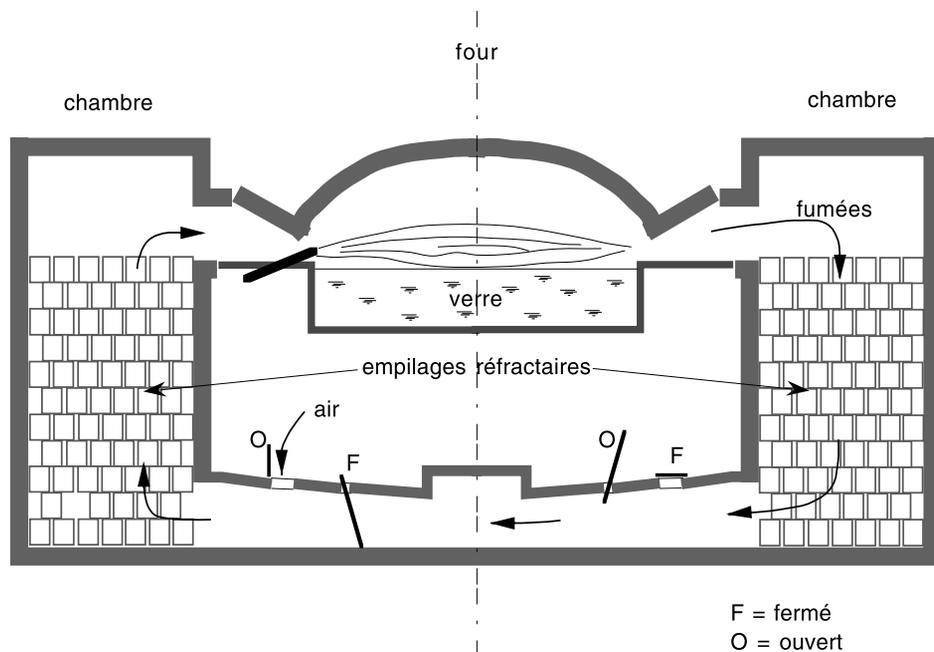
Par rapport à la combustion directe du charbon, on perd la chaleur de formation de CO, soit 121 kJ, mais en revanche, on évite la souillure du verre par les cendres de charbon et l'on peut utiliser dans le gazogène une variété de charbon moins chère que celle utilisée jusque là en verrerie. Siemens préconisait également l'injection de vapeur d'eau dans le gazogène, ce qui produisait des gaz combustibles par une réaction endothermique offrant des possibilités de réguler la température du lit de charbon :



En outre, Siemens réalisa une économie importante grâce à l'usage de la « régénération ». Un régénérateur est un échangeur de chaleur garni de blocs réfractaires (les empilages) et qui fonctionne de manière cyclique. Pendant la première phase, ces matériaux, chauffés par les fumées, accumulent de la chaleur puis pendant la seconde phase, ils la restituent en préchauffant l'air et/ou les gaz. On effectue l'inversion des flux toutes les 20 min. Les régénérateurs permettent d'obtenir une température d'air comprise entre 1000 et 1400 °C (Fig. 6.3).

Les premiers fours de Siemens comportaient deux paires de régénérateurs. L'une servait au chauffage de l'air, l'autre au chauffage du gaz.

Avec les brûleurs à gaz on peut faire jaillir les flammes n'importe où dans le four. Cette possibilité a certainement facilité la conception du premier four « à bassin » (Fig. 6.4) dans lequel la même structure sert à la fois à contenir le verre fondu et à assurer son isolation thermique. Puisque, entre les blocs qui forment la cuve et les parois d'un bassin, il y a nécessairement des interstices, le verre ne peut y être trop fluide. On ne peut



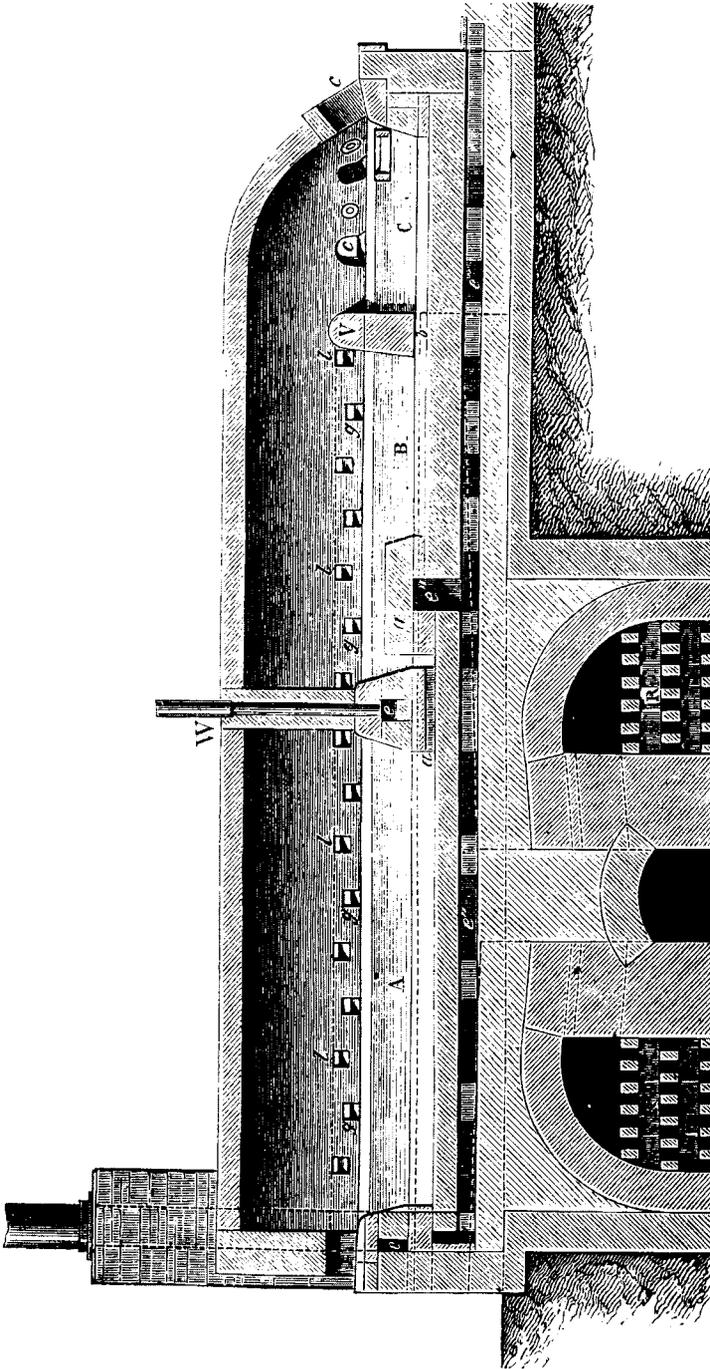
**Fig. 6.3.** Principe de fonctionnement d'une paire de régénérateurs.

donc transmettre la chaleur au bain que par sa surface libre supérieure et non à travers les parois du bassin. Le four à régénération et à bassin de Siemens date de 1867. C'est l'ancêtre de tous les grands fours à coulée continue d'aujourd'hui. Ceux-ci ont simplement gagné en rendement et en durée de vie. En outre les chambres de préchauffage du gaz ont été supprimées depuis que le gaz pauvre de gazogène a été remplacé par le fioul ou le gaz naturel.

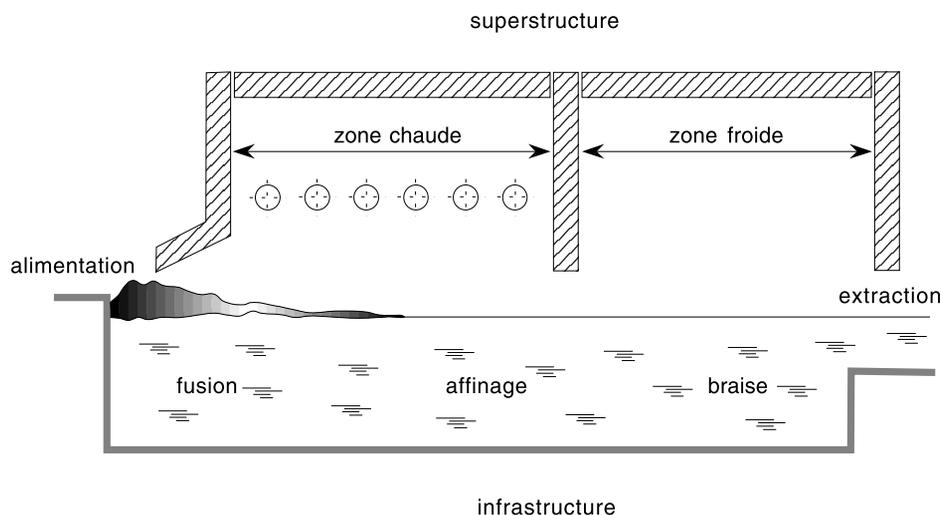
Le four à bassin permet une coulée du verre en continu et non plus par cycle. Chaque volume élémentaire du mélange vitrifiable introduit dans le four, en se déplaçant de l'amont vers l'aval, est successivement fondu puis affiné puis conditionné thermiquement. Sur la figure 6.5 on distingue les cinq grandes zones du four à coulée continue. En outre toutes les phases de l'élaboration ont lieu en même temps dans le four mais dans des zones spécialisées.

### 3.3. Les fours à brûleurs transversaux

Les plus grands fours modernes de verrerie qui produisent jusqu'à 900 tonnes de verre flotté par jour sont tous du type illustré sur la figure 6.6.



**Fig. 6.4.** Le premier four à bassin des frères Siemens. A : Zone de fusion ; B : Zone d'affinage ; C : Braise ; a : Gorge à siphon ; c : ouvertures de ceuillage. g : Orifices d'arrivée du gaz ; e : Canaux de circulation de l'air. e : Orifices d'arrivée de l'air. e : Canaux de refroidissement de l'infrastructure. R : Régénérateurs.



**Fig. 6.5.** Schéma de four à bassin à coulée continue.

La surface libre du bain de verre couvre environ  $400 \text{ m}^2$ . La « tirée spécifique », c'est-à-dire la masse de verre produite rapportée au mètre carré de zone de fusion, approche deux tonnes par jour et par mètre carré. Par la zone de braise doit se dissiper une puissance de plusieurs mégawatts. Le rendement thermique de ces fours varie entre 1,3 et 1,7 kWh par kilo de verre produit. Les pertes représentent une fraction de l'énergie qui varie approximativement en raison inverse de la taille du four, par suite du rapport de la surface au volume. C'est l'une des raisons qui justifient les grandes dimensions de ces installations.

Dans la zone de braise le verre est parfaitement transparent. Il est remarquable que, bien qu'il n'y ait pas de barrage à la surface, ni le mélange vitrifiable ni la mousse ne viennent polluer le bain dans cette zone. Cette situation extrêmement favorable résulte de l'existence de courants de convection dans la masse du verre fondu et notamment d'un courant de retour de la boucle amont qui part du point « source », à la limite de la zone de chauffage (Fig. 6.7). Le point source est le point le plus chaud du verre ( $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  environ). C'est à son voisinage que se dégagent les bulles générées par l'affinage. Le courant de retour permet de supprimer la séparation physique entre les zones de fusion et d'affinage que Siemens utilisait dans son premier four à bassin.

En réglant les puissance des brûleurs, on peut ajuster la distribution longitudinale des températures et donc la position du point chaud, paramètre important pour la conduite du four.

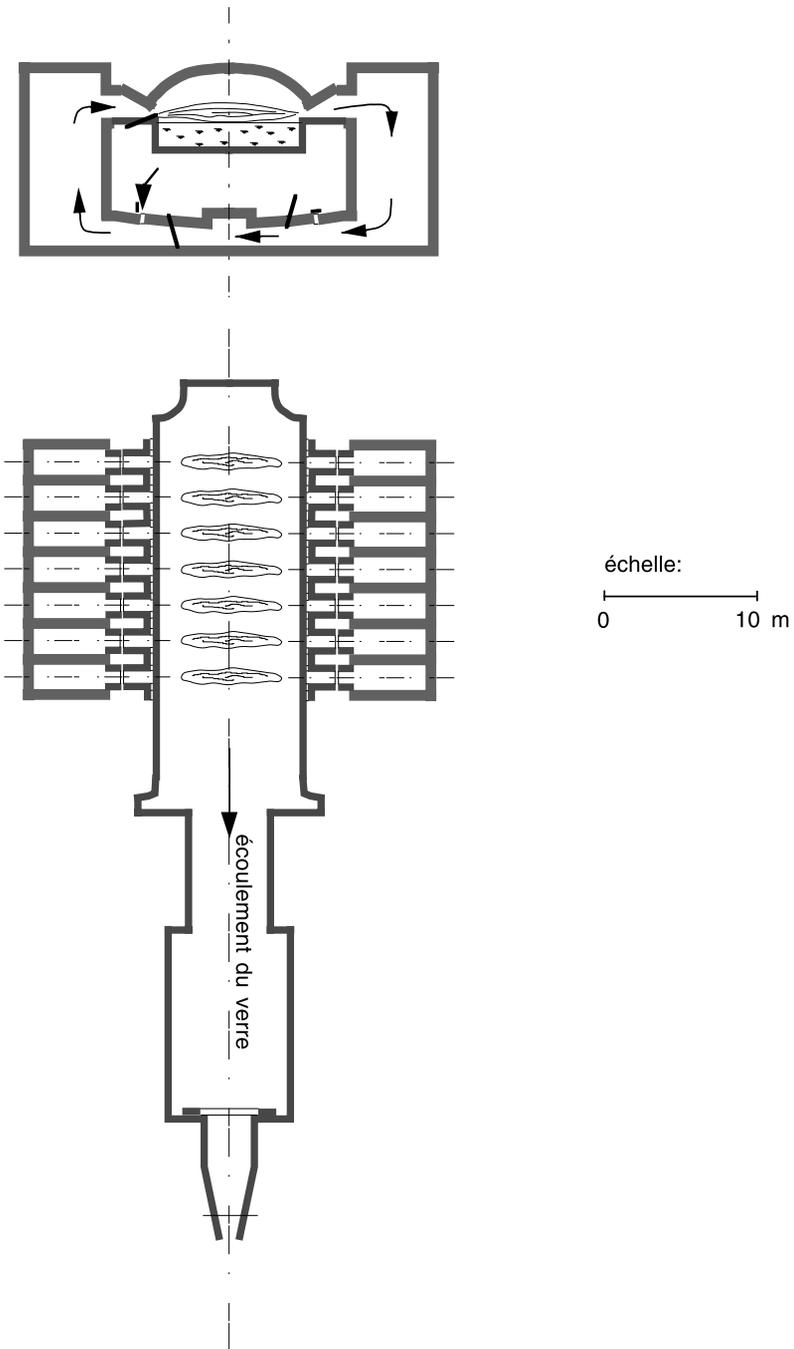
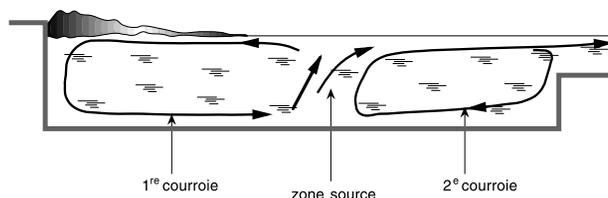


Fig. 6.6. Fours à brûleurs transversaux.



**Fig. 6.7.** Courants de convection dans un four à bassin.

Dans son état actuel, le four à brûleurs transversaux fournit, pour les applications aux vitrages, un verre de qualité très convenable en termes d'inclusions solides ou gazeuses. Ses inconvénients sont liés à sa grande taille : il est encombrant, coûteux et manque de souplesse.

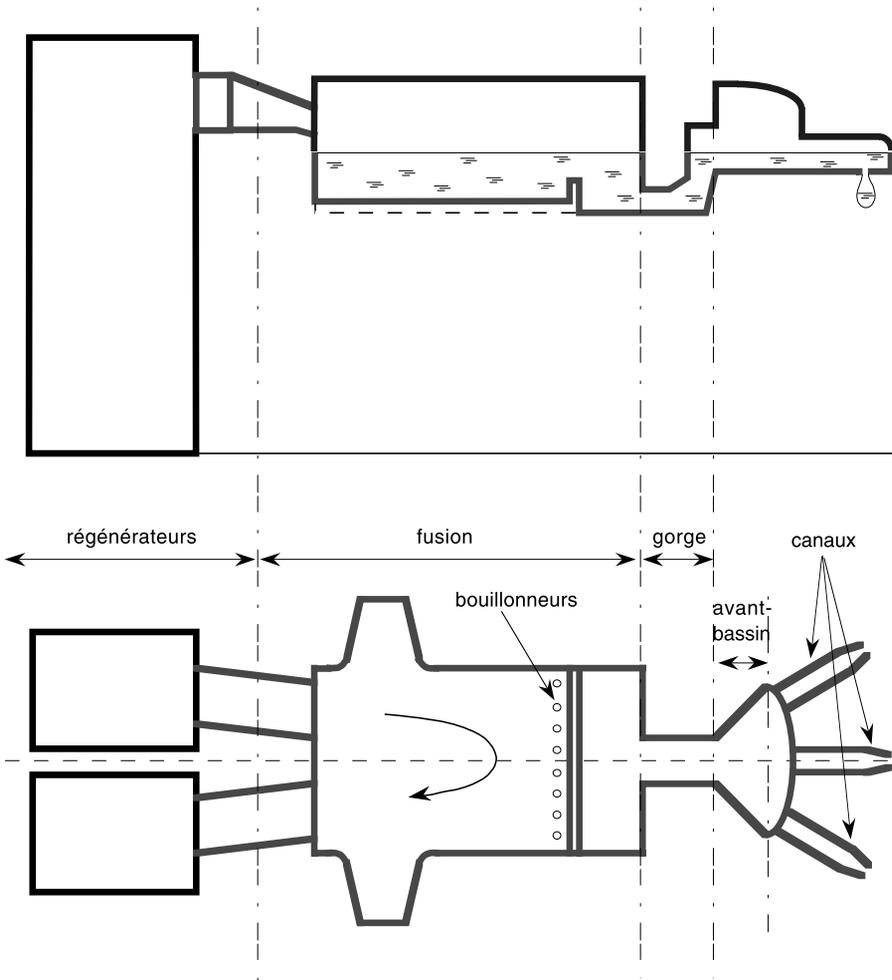
### 3.4. Les fours à boucle

Un type de four à bassin très utilisé pour élaborer le verre d'emballage est le « four à boucle » qui doit son nom à la trajectoire en U de la flamme (Fig. 6.8). Ce four n'est équipé que d'une seule paire de régénérateurs qui communiquent avec le laboratoire du four par le pignon amont. La surface du bain de verre peut y atteindre 150 m<sup>2</sup>. La cuve est séparée d'un deuxième compartiment par une gorge, en aval des bouillonneurs. Ainsi, la mousse qui risque de franchir la ligne des bouillonneurs ne peut pas pénétrer dans le second compartiment qu'on appelle « avant bassin » et dont l'une des fonctions est de répartir la fonte entre les canaux alimentant chaque machine de formage. Le conditionnement thermique n'est effectué qu'en partie dans l'avant bassin. Il se poursuit dans les canaux d'alimentation. À la sortie d'un canal, la température doit être abaissée d'une centaine de degrés environ par rapport à la température d'entrée. Mais aussi elle doit être très homogène pour éviter les difficultés de formage. C'est la raison pour laquelle le canal est partagé en sections : en amont une section de refroidissement (par ventilation), en aval une section de conditionnement qui comporte des moyens de chauffage et d'homogénéisation (*stirrers*) (Fig. 6.8).

Les caractéristiques techniques de ce type de four, conjuguées au fait que la qualité du verre à fournir est moins élevée que celle exigée pour le verre flotté, conduisent à des tirées spécifiques pouvant s'élever à quatre tonnes par jour et par mètre carré.

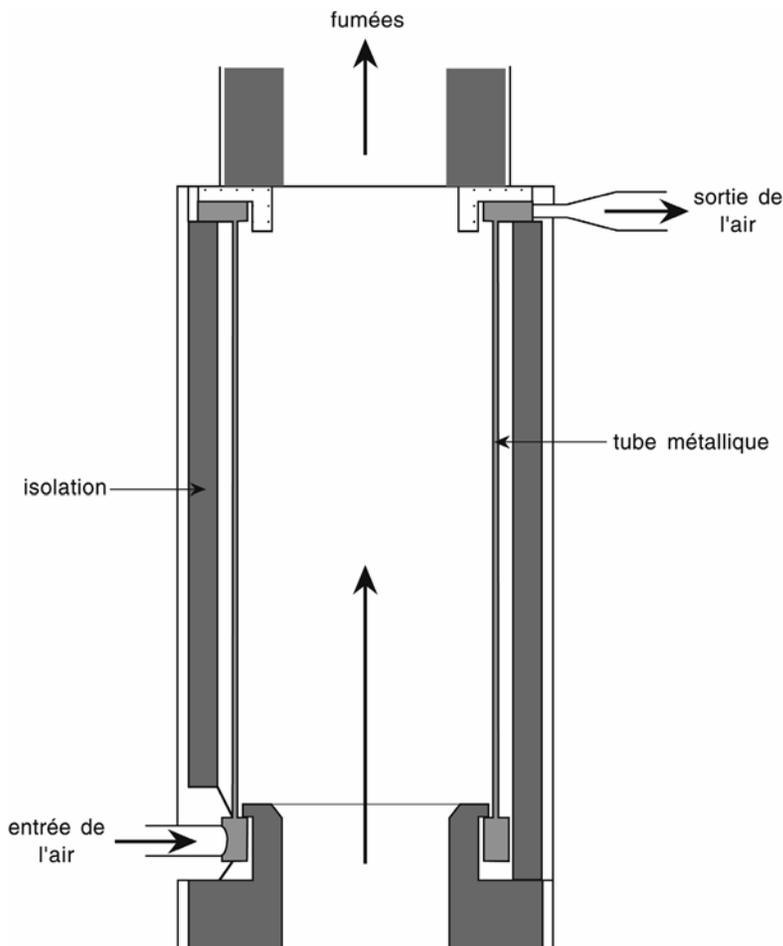
### 3.5. Les fours à récupération

Pour les verriers la « récupération » consiste à utiliser la chaleur des fumées pour la transférer à l'air de combustion. Elle se distingue de la



**Fig. 6.8.** Four à boucle.

régénération par le fait qu'elle s'opère de façon continue et non cyclique (Fig. 6.9). Dans un récupérateur, l'air se déplace généralement à l'intérieur d'une trentaine de tubes métalliques verticaux situés en périphérie d'un conduit où circulent les fumées. Le meilleur rendement de ce type d'échangeur est obtenu s'il fonctionne à contre-courant. Malheureusement, dans ce cas, au niveau de l'entrée des fumées dans le récupérateur, la température de la paroi du tube où l'air est véhiculé dépasse les possibilités des alliages métalliques. On peut réaliser un tel récupérateur avec des matériaux céramiques, mais il est alors difficile d'éviter les fuites



**Fig. 6.9.** Récupérateur métallique.

entre les deux courants de fluides. On se contente donc en général d'un échangeur métallique avec une circulation de fluides au moins partiellement à courants parallèles. La température atteinte par l'air à la sortie des récupérateurs est comprise entre 400 et 800 °C. C'est donc bien moins que ce que l'on obtient avec les régénérateurs et les fumées à la sortie sont beaucoup plus chaudes. Il en résulte une plus forte consommation de combustible qui n'est que partiellement compensée par un investissement moins onéreux.

Dans une verrerie, un four à récupération se distingue par une cheminée en acier, pas très haute et très différente des cheminées de brique de

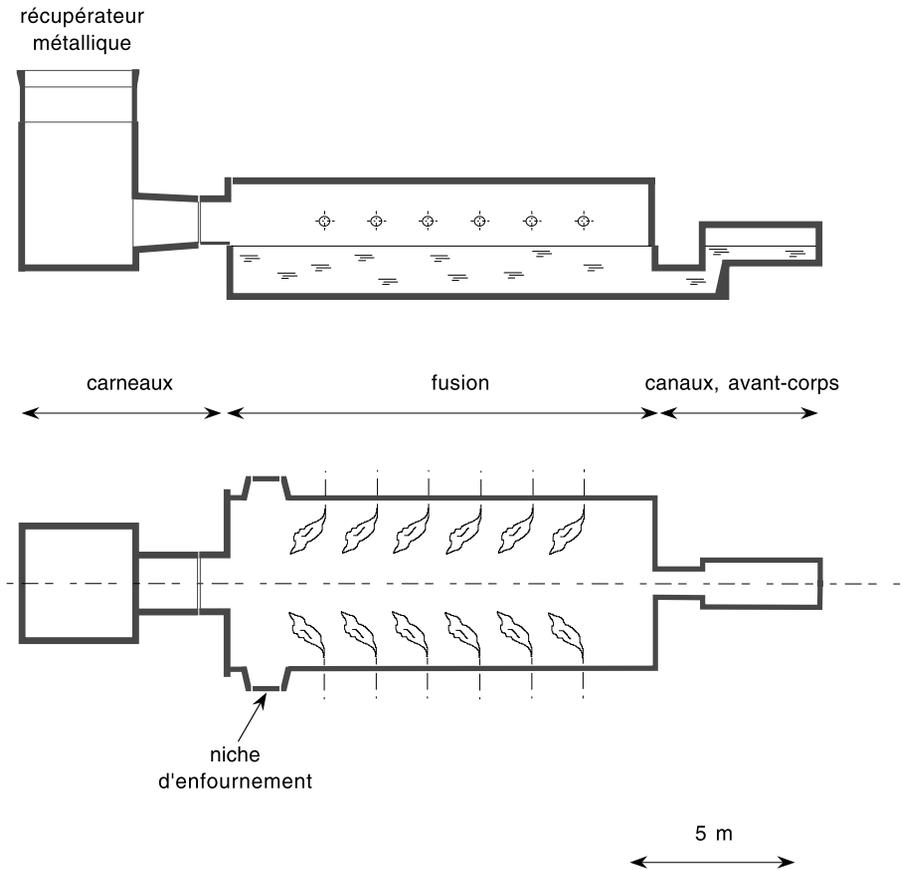


Fig. 6.10. Four à récupération (unit-melter).

40 à 65 m typiques des fours à régénération. En 1950, les premiers exemplaires de ce type de four avaient pour vocation, aux États-Unis, d'alimenter une seule machine de formage. On les appelait « *unit-melter* ». Les fours à récupération actuels alimentent souvent plusieurs machines ; malgré cela ils ont gardé le nom d'*unit-melter*. Ils sont plus simples à construire et plus souples d'utilisation que les fours à régénérateurs. Les niches d'enfournement (*dog houses*) ainsi que les brûleurs sont disposés sur ses parois latérales. Les fumées s'échappent par une ouverture du pignon amont et traversent ensuite un récupérateur métallique (Fig. 6.10). Leurs applications concernent la production, à faible et moyenne échelle, de verres dont les émanations risqueraient de corroder ou de boucher les empilages des régénérateurs (verres de flaconnage et de télévision et verre de fibres de renforcement).

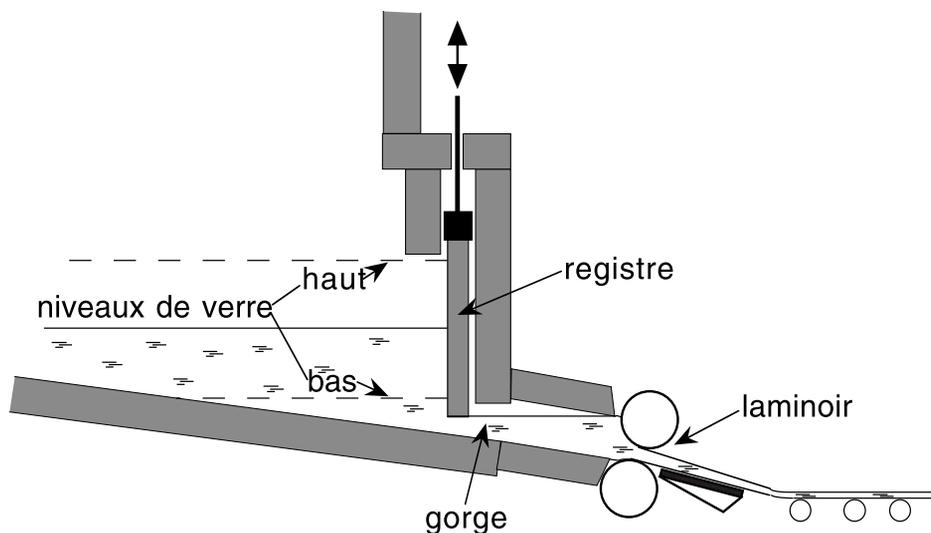


Fig. 6.11. Contrôle du débit de verre délivré par un four à bassin journalier.

### 3.6. Les fours à bassin journalier

Le four à bassin journalier (qu'on nomme aussi « *day tank* ») est utilisé de façon cyclique comme le four à pot, et non en continu. C'est généralement un four à flammes équipé de brûleurs transversaux. On l'emploie lorsqu'on doit produire des verres différents en quantités limitées, par exemple pour les verres laminés de couleur, car il permet des changements quotidiens de teinte ou de composition.

La figure 6.11 montre comment, en dépit de la variation de la hauteur du bain, on parvient à maintenir constant le débit de verre alimentant un laminoir, grâce à l'utilisation d'un registre en réfractaire qui limite la hauteur de la gorge par où le verre pénètre dans le canal.

### 3.7. Les fours à oxygène

Depuis une dizaine d'années on a vu apparaître des fours de verrerie dans lesquels l'air de combustion est remplacé par l'oxygène. L'oxycombustion apporte en effet de nombreux avantages potentiels. Au plan énergétique on économise les calories qui ne servaient qu'à chauffer l'azote de l'air. De plus la température de flamme est plus élevée et, en outre, on a un meilleur échange flamme-bain. On parvient ainsi à réduire de 32 % la consommation de gaz naturel [201] et on augmente la tirée spécifique.

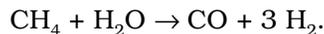
D'autre part, puisque les fumées sont très réduites, on peut éviter d'utiliser un récupérateur ou un régénérateur. Un four à oxygène demande donc un investissement plus bas qu'un four conventionnel. Enfin, au plan de la pollution, il y a une forte diminution des émissions de NOx rapportées au kilo de verre produit.

En revanche, le coût de fonctionnement est pénalisé par le prix de l'oxygène (qui est de l'ordre de 0,1 € par m<sup>3</sup> mais qui varie beaucoup en fonction des accords commerciaux négociés avec les fournisseurs). C'est la raison pour laquelle on applique la technologie de l'oxygène aux verres tels que les verres de borosilicate et les verres pour tubes de télévision, qui sont habituellement élaborés dans les fours à récupérateur métallique dont les fumées détériorent les réfractaires des empilages d'un régénérateur. Cette technologie peut également s'avérer rentable pour les petites productions de verre sodocalcique.

Dans les fours à oxygène des précautions sont à prendre concernant les risques de corrosion des superstructures de silice à cause des températures élevées des flammes et de la forte concentration en éléments volatiles (NaOH et vapeur d'eau) qu'on trouve dans les fumées.

Par ailleurs, il est bien établi que la concentration en vapeur d'eau est particulièrement élevée dans l'atmosphère d'un four à oxygène et ses conséquences possibles sur le transfert radiatif dans le verre et sur sa viscosité ne sont pas encore bien analysées.

Bien que le volume des fumées soit environ cinq fois plus faible qu'avec de l'air, on cherche actuellement à mettre au point des techniques spécifiques pour en récupérer l'énergie, qui représente 26 % de l'énergie totale de combustion [202]. Un premier groupe de procédés consiste à préchauffer, avec les fumées, soit le mélange vitrifiable, soit le calcin, soit le carburant, soit encore l'oxygène. Un autre groupe de techniques plus ambitieuses repose sur la production de vapeur d'eau entre 800 et 1000 °C. Cette vapeur d'eau apporterait l'énergie nécessaire à la transformation endothermique du méthane du gaz naturel en un mélange de CO et d'H<sub>2</sub> dont la chaleur de combustion est plus élevée :



On espère, par ces procédés, obtenir des économies en énergie comprises entre 11 et 20 %.

### 3.8. Les fours électriques

Comme nous l'avons déjà signalé (Chap. 4, Sect. 2.4), les verres, substances isolantes à la température ambiante, deviennent conducteurs à haute température. On peut donc envisager d'utiliser l'effet Joule au sein même des fontes de verre pour les chauffer. Les fours verriers électriques

sont des fours à bassin. Le courant est introduit dans le bain par un jeu d'électrodes de molybdène, métal qui peut supporter des températures de 1700 °C. Dans une réalisation classique, les électrodes traversent la sole et sont disposées verticalement (Fig. 6.12). Le verre fondu, soutiré par une gorge, arrive dans un second compartiment où s'effectue l'affinage puis le conditionnement thermique. Le bain est recouvert uniformément d'une couche de matières premières de 10 à 40 cm d'épaisseur au-dessous de laquelle ont lieu les réactions chimiques. La puissance dissipée autour d'une électrode engendre des courants ascendants très intenses qui apportent à la frontière entre la fonte et le mélange vitrifiable les calories nécessaires à la fusion. La couche de matières premières constitue une excellente couverture isolante au plan thermique et permet de se passer, en régime de croisière, du chauffage de la voûte par des flammes. Le four électrique est ainsi souvent appelé « four à voûte froide ». Toutefois, malgré les basses températures au-dessus de la couche de composition, la plupart des fours électriques sont équipés d'une voûte réfractaire car l'échauffement initial de la cuve et la fusion du premier bain de verre sont effectués à l'aide de brûleurs.

L'introduction directe de l'énergie à la masse du verre assure un excellent rendement énergétique (environ 1 kWh par kg de verre). C'est mieux que les fours à flammes. Cependant ce type de four est pénalisé par le coût de l'énergie électrique. En outre, si l'on fait le bilan de la consommation énergétique au plan national, il est plus rentable, pour élaborer du verre ordinaire, de brûler du gaz dans un bon four à régénérateurs que dans la chaudière d'une centrale électrique qui ne transforme que 30 % de la chaleur en puissance utile.

L'absence de flammes a pour conséquence un très faible taux de pollution en NOx et SOx. La couverture de composition, qui reste perméable au CO<sub>2</sub> dégagé à l'interface, piège par condensation ou par réaction chimique les vapeurs parfois toxiques émises par le verre fondu. C'est la raison pour laquelle la fusion électrique est appliquée à l'élaboration du verre opale au fluor et du cristal au plomb.

Un défaut du four électrique est sa vie brève due aux températures élevées dans la sole et dans la gorge. Il est possible que le remplacement des électrodes de sole par des électrodes plongeantes contribue à résoudre ce problème, car cette disposition, outre qu'elle permet un contrôle plus aisé de l'état d'usure des électrodes, entraîne une dissipation de l'énergie plus proche de l'interface de fusion [203].

## 4. Les réfractaires des fours de verrerie

Les réfractaires des fours de verrerie représentent un secteur industriel où les progrès au cours du siècle dernier furent tout à fait remarquables.

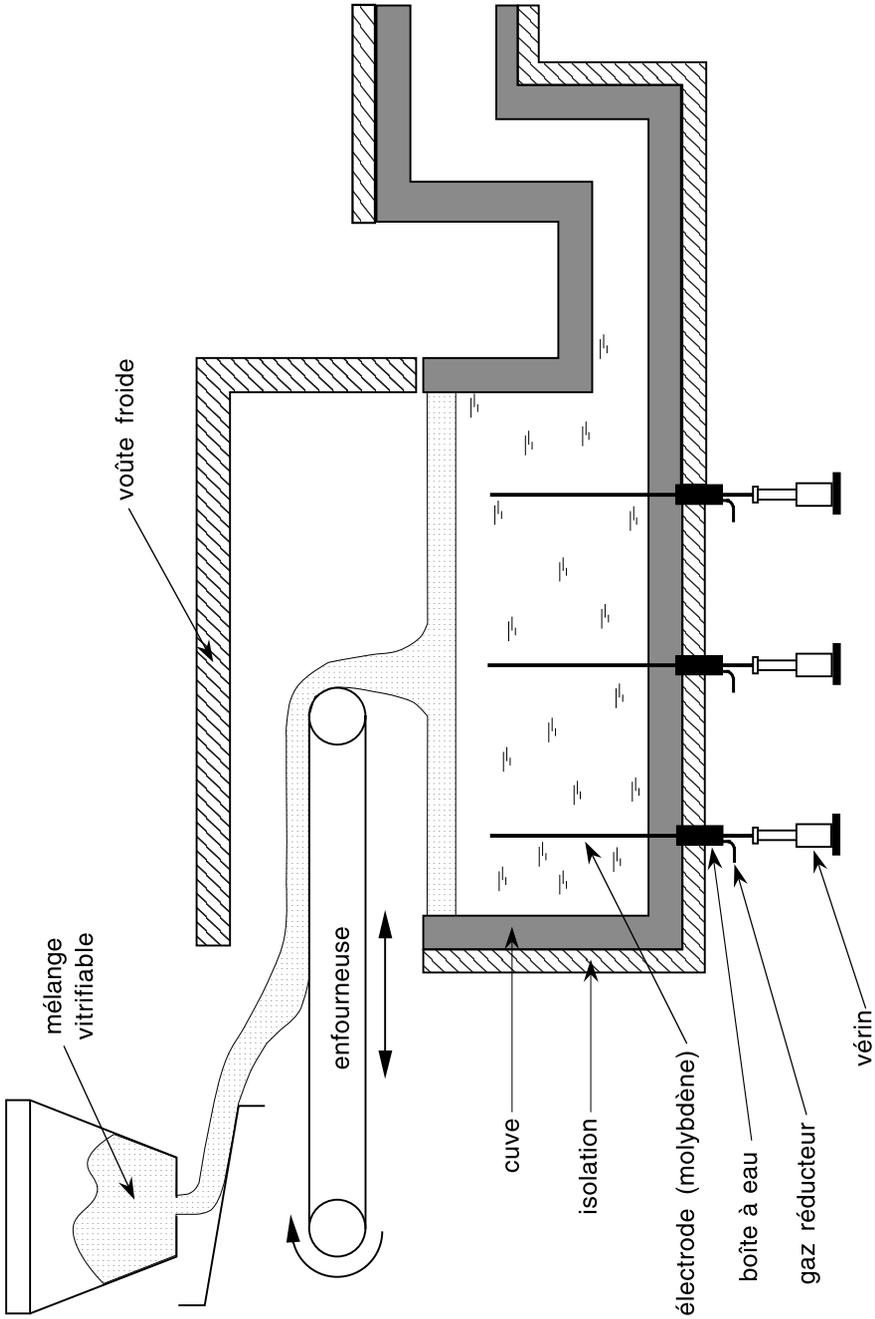


Fig. 6.12. Four électrique à voûte froide.

Leur évolution s'imposa, dans un premier temps, par l'élévation des températures de fusion des mélanges vitrifiables (de 1300 à 1600 °C), puis par l'obligation de réduire la vitesse d'usure des cuves et enfin par la nécessité d'économiser les calories.

Le premier progrès important date de 1822, lorsque la firme galloise Young mit sur le marché des briques formées de grains de silice liés par de la chaux. Elles ont rapidement remplacé les briques argileuses pour constituer les voûtes des fours, par suite notamment de leur dilatation quasi nulle. Si leur teneur en silice est suffisante, elles peuvent être utilisées sans dommage jusqu'à 1650 °C.

Lorsqu'en 1913 on commença à produire du verre à vitre par étirage mécanique dans un four à bassin, la durée de vie de ce four était inférieure à une année. Les superstructures, qui étaient constituées de briques argileuses, étaient rapidement attaquées par les « envols », particules solides, souvent très alcalines, qui proviennent du lit de matières premières et qui sont entraînées par les gaz de combustion. Des « larmes » se détachaient des superstructures et produisaient des hétérogénéités très visibles dans le verre. Quant aux blocs d'argile ou de grès du bassin, leur usure était rapide dans les zones où le verre est en mouvement.

Pour réaliser des blocs de bassin on a d'abord recherché des gisements géologiques de composés silico-alumineux dont la teneur en alumine soit la plus élevée possible. Le meilleur produit naturel était une sillimanite indienne contenant environ 50 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mais, à peine découverte, elle perdit son intérêt dès 1925 lorsque G.S. Fulcher, de Corning, réussit à produire des blocs de mullite, composés d'alumine et de silice ( $3 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2 \text{SiO}_2$ ), dont la température de fusion est 1850 °C. Pour y parvenir, il eut l'idée de fondre à l'arc électrique de la bauxite qui est une roche formée d'alumine hydratée, en se servant des matières premières comme creuset. Le premier bloc de réfractaire « électro-fondu » qui fut coulé était composé de 75 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 25 % de  $\text{SiO}_2$ . Ce produit, qui est constitué de cristaux de mullite et de corindon enrobés dans une phase vitreuse, n'a aucune porosité ouverte ce qui lui confère une excellente résistance aux sollicitations thermiques, chimiques ou mécaniques. La mise en œuvre des réfractaires électro-fondus permit d'accroître dans les décennies qui suivirent la tirée du four et sa durée de vie. Par la suite, l'inertie chimique des électro-fondus a été encore améliorée par l'introduction de  $\text{ZrO}_2$  (30 à 41 %), puis par la suppression des cavités internes qu'on appelle « retassures ». En outre les progrès réalisés dans la méthode d'élaboration de ces blocs ont permis d'en augmenter sensiblement les dimensions et enfin, par l'amélioration des techniques d'usinage, on a pu réduire l'épaisseur des joints entre blocs à 0,5 mm.

Les parois des cuves de fours sont globalement constituées de trois couches. La couche en contact avec le verre est en électro-fondu AZS

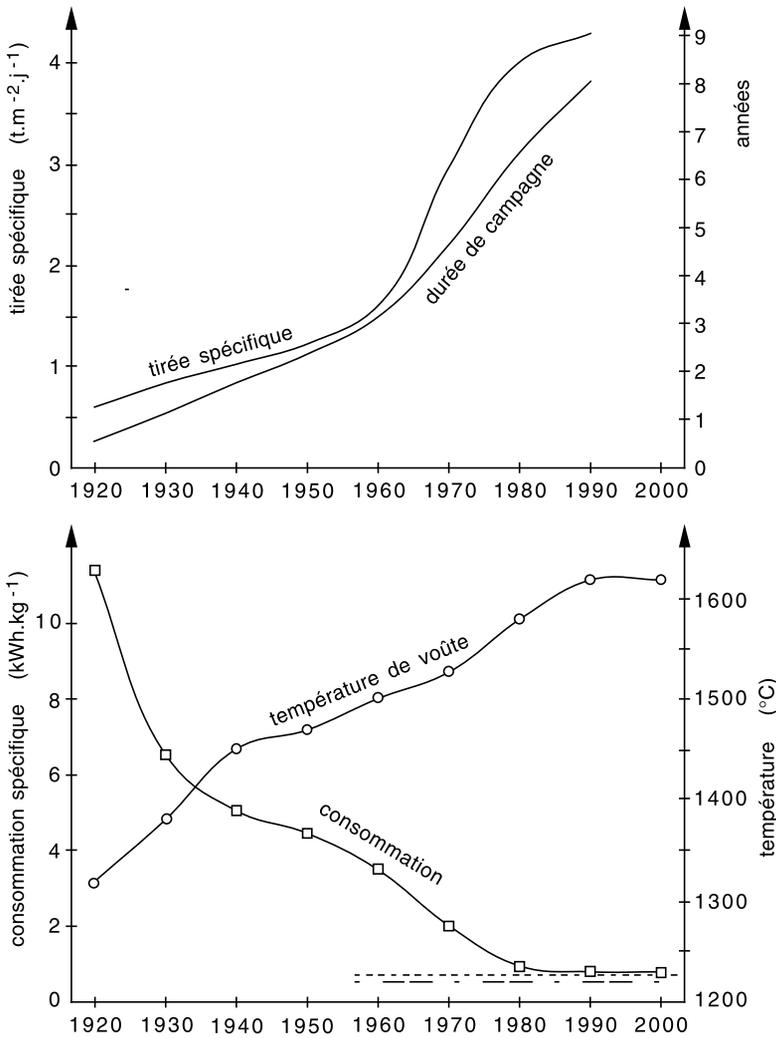
(alumine, zircon, silice), la couche intermédiaire est en réfractaires agglomérés argileux. La couche externe est constituée de produits isolants dont la porosité dépasse 45 %.

Pour suivre l'usure des réfractaires AZS au cours d'une campagne, on a montré l'intérêt de la mesure de la radioactivité de  $^{93}\text{Zr}$  dont la durée de vie ( $1,5 \cdot 10^6$  ans) est très longue par rapport à celle des fours de verrerie.

Lorsqu'il y a corrosion par le verre d'un réfractaire dans la zone de braise ou des canaux, le défaut créé dans le verre par le produit de corrosion a toutes chances de se retrouver sur le produit fini, car le verre parvenu dans la partie aval du four a une faible capacité de digestion. Il importe donc de choisir pour cette zone un réfractaire « propre » c'est-à-dire qui ne produise pas de relâchement de « grains ». L'alumine pure électro-fondue est utilisée pour le canal du four float et pour la lèvre de coulée. Elle est également préconisée pour les feeders du verre creux. La zircon électro-fondue  $\text{ZrO}_2$  sert dans les fours d'élaboration des verres pour vitrocéramiques et pour les tubes de télévision. Le zircon  $\text{ZrSiO}_4$  constitue les soles de verre E et de quelques verres spéciaux. L'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est également très réfractaire. On en ajoute 27 % dans la composition AZS pour les cuves de verre de fibres d'isolation. Les cuves de fours de verre E sont en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fritté. Les réfractaires au chrome sont peu exploités dans les fours de verre sodocalcique à cause du coût et des risques de coloration. Toutefois on en trouve dans des emplacements très sollicités comme le linteau de la gorge des fours de verre creux. Une attention particulière a été apportée pour réduire la corrosion intense des réfractaires au niveau de la ligne de flottaison. Une composition AZS à cristallisation d'oxyde de zirconium orientée [203a] montre une résistance améliorée à la corrosion dans cette zone.

Pour les régénérateurs, des pièces de forme ont progressivement remplacé les briques standard. Comme elles sont moins épaisses que ces dernières, elles offrent une plus grande surface d'échange et ont donc un meilleur rendement énergétique. Ce sont, soit des poteries en aggloméré de magnésie ou de magnésie-zircon, soit des pièces cruciformes en AZS électro-fondu.

Les progrès dans la conception des fours sont en grande partie la conséquence des expériences accumulées par les verriers au cours de toutes les campagnes de four. Traditionnellement, chaque fin de campagne est l'occasion d'une visite détaillée, dès que la température du four le permet, qui réunit les constructeurs et les utilisateurs et au cours de laquelle sont discutés les effets des innovations de la construction, des incidents de la campagne et de toutes les interventions. La figure 6.13 montre l'accroissement des performances depuis 1920 des fours à régénération pour le verre à bouteilles. On y a représenté l'énergie théorique requise pour élaborer



**Fig. 6.13.** Évolution des fours à régénérateur entre 1920 et 2000. Énergie théorique requise pour élaborer 1 kg de verre fondu : ----- à partir des matières premières vierges, - - - - à partir de 100 % de calcin.

1 kg de verre selon que l'on part du mélange vitrifiable ou de 100 % de calcin. On voit qu'actuellement la consommation est descendue à des valeurs très proches des quantités calculées par la thermodynamique (Tab. 6.I) ce qui montre que les pertes thermiques ont été très fortement réduites.

**Tableau 6.II.** Valeurs moyennes des rejets atmosphériques par tonne de verre à bouteille produite (sans mesure de réduction des polluants).

Rejets	kg
CO <sub>2</sub>	430
NO <sub>x</sub>	2,4
SO <sub>x</sub>	2,5
HCl	0,024
HF	0,041
Poussières	0,4
Eau	1800

## 5. Les émissions polluantes des fours de verrerie

Le verre peut être considéré comme un matériau écologique car il est inerte et recyclable à l'infini. En outre sa fabrication requiert essentiellement des matières premières naturelles avec peu de consommation d'eau. Par ailleurs, de nombreux produits verriers permettent de substantielles économies d'énergie, ce qui limite la pollution.

Toutefois, nous avons vu (Sect. 2) que la fabrication du verre est un processus chimique complexe qui s'effectue à haute température. L'énergie nécessaire à la fusion provient, dans la majorité des cas, d'un combustible fossile. Par conséquent les rejets atmosphériques des fours verriers résultent à la fois de la décomposition des matières premières et de la combustion du gaz ou du fioul. Le rapport de leur masse à celle du mélange vitrifiable varie entre 3 et 20 %. La composition moyenne des fumées émanant d'un four à verre sodocalcique est indiquée sur le tableau 6.II [204]. Les éléments polluants ne représentent que 0,4 % de la masse totale des rejets. Ils sont constitués essentiellement de SO<sub>x</sub>, de NO<sub>x</sub>, d'halogènes et de poussières. Les SO<sub>x</sub> proviennent des sulfates du mélange vitrifiable et, si le four est chauffé au fioul, de l'oxydation du soufre qu'il contient. Les NO<sub>x</sub> proviennent surtout de l'oxydation de l'azote contenu dans l'air de combustion, aux températures supérieures à 1300 °C. Les espèces prédominantes sont NO (90 à 95 %) et NO<sub>2</sub>. En première approximation, la relation entre les pressions partielles des gaz peut s'écrire [205] :

$$[NO] = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)[N_2][O_2]^{1/2}t \quad (6.2)$$

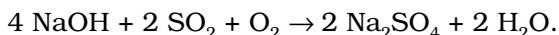
où  $A$  et  $B$  sont des constantes,  $T$  la température de la flamme et  $t$  le temps de résidence dans la zone de haute température.

**Tableau 6.III.** *Composition des rejets atmosphériques des fours de verre plat en 1996 et 1997, d'après [205].*

Élément polluant	Concentrations	
	Sans mesures de réduction kg / tonne de verre	Avec mesures de réduction kg / tonne de verre
NOx	1,7 à 7,4	1,1 à 2,9
SOx	1,0 à 10,6	0,54 à 4,0
Poussières	0,2 à 0,6	0,02 à 0,1
Fluorures	< 0,002 à 0,07	< 0,002 à 0,01
Chlorures	0,06 à 0,22	< 0,01 à 0,08

Les fumées peuvent aussi contenir des halogènes, comme F et Cl, provenant des impuretés contenues dans les matières premières.

En ce qui concerne les poussières, elles proviennent surtout, dans le cas des compositions sodocalciques, des vapeurs alcalines émises par le bain de verre, qui réagissent avec les vapeurs de SO<sub>2</sub>.



Les vapeurs de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenues dans les fumées se condensent dès que la température descend au-dessous de 1100 °C.

Dans le cas de borosilicates, les poussières peuvent contenir une grande proportion de borates et dans le cas des verres au plomb (télévision et cristal) il y a condensation d'oxydes ou de sulfates de plomb.

La commission de Bruxelles incite les verriers européens à prendre des mesures pour réduire les rejets atmosphériques. Elle rédige des rapports mentionnant les meilleures techniques disponibles (MTD) pour chaque type de polluant. Après enquête auprès des usines, elle publie des statistiques [205] montrant les gains moyens que les MTD permettent d'obtenir (Tab. 6.III). Chaque État membre tient compte de ces valeurs de référence pour établir sa propre législation dont la sévérité tend à s'accroître au fil des années.

Les MTD sont généralement divisées en deux catégories : les mesures primaires dont le but est d'éviter la formation des polluants et les mesures secondaires qui consistent à éliminer les polluants présents dans les fumées. Chaque fois qu'ils le peuvent, les verriers privilégient les mesures primaires, moins coûteuses en investissement. La législation en matière de pollution verrière, en obligeant les industriels à améliorer constamment leur technologie, est un indéniable facteur de progrès pour cette industrie.

## 6. Les mesures de réduction des polluants

Pour résoudre tous les problèmes d'émissions atmosphériques, le four verrier idéal serait le four électrique à voûte froide. Mais à cause du coût de l'électricité, cette solution ne peut s'imposer pratiquement que pour des verres spéciaux (Sect. 3.8).

Pour l'élimination des SOx et des autres gaz acides, on projette habituellement une substance réactive en poudre ou en gouttelettes dans les fumées. Ce produit peut être  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En aval du système d'épuration on dispose un filtre à poussières. Dans les grands fours on utilise de préférence un filtre électrostatique dans lequel les particules sont d'abord chargées électriquement et ensuite séparées des gaz sous l'influence du champ créé par une série d'électrodes. Dans les plus petites unités de production, on se sert plutôt d'un filtre à manche qui contient une membrane tissée perméable aux gaz et qui retient les poussières. On utilise de gros ventilateurs pour compléter le tirage naturel, car les pertes de charge dues aux filtres sont importantes.

Pour l'élimination des NOx, l'oxycombustion (Sect. 3.7) est concurrencée, dans le cas des grands fours à verre sodocalcique, par d'autres mesures primaires moins radicales. Ces procédés consistent à éviter les excès d'air et à réduire les températures de flamme. Un exemple de technique de ce type est le « LoNOx melter » de Sorg, dans lequel on remplace le régénérateur par un récupérateur dont l'air moins chaud génère moins de NOx. Avant leur passage dans le récupérateur, les fumées préchauffent le calcin et la composition qui flottent sur le bain, dans une longue zone d'enfournement. Cette disposition permet d'obtenir un rendement énergétique comparable à celui d'un four à régénérateur [203]. Ce type de four n'est économiquement valable que pour les taux de calcin supérieurs à 70 %. En outre il est difficile à implanter dans une usine existante.

Une autre technique reposant sur des mesures primaires est le procédé FENIX de Saint-Gobain qui consiste à optimiser le système de combustion, particulièrement la disposition des injecteurs, de manière à obtenir une flamme de température aussi uniforme que possible.

Les mesures secondaires que nous allons mentionner maintenant reposent sur la réduction chimique de NOx en  $\text{N}_2$ .

Le procédé 3R (*Reaction and Reduction in Regenerators*) de Pilkington consiste à introduire du fioul ou du gaz naturel dans les fumées à l'entrée du régénérateur. Le carburant ne brûle pas mais subit une décomposition. Les radicaux libres ainsi que les molécules de CO et  $\text{H}_2$  formés par cette pyrolyse réduisent NO au cours du passage des fumées dans les empilages. La consommation supplémentaire en combustible est de 6 à 10 %. Une partie de cette énergie peut être récupérée pour la production de vapeur dans une chaudière.

Un procédé apparenté au procédé 3R est le « *Reburning* » expérimenté notamment par Glaverbel. L'idée directrice est d'injecter du gaz naturel à la sortie du laboratoire de fusion pour réduire les NO<sub>x</sub> puis d'introduire ensuite de l'air, au bas des régénérateurs, pour oxyder le CO formé en grande quantité.

Dans la « *Selective Non Catalytic Reduction* » (SNCR), la réduction de NO est obtenue par l'action de l'ammoniac à haute température. L'introduction de ce gaz dans les chambres de régénération paraît à première vue une idée intéressante. Malheureusement les températures des fumées convenables pour cette réaction sont d'environ 950 °C et la zone des empilages où règnent ces températures est non seulement difficilement accessible mais, en plus, elle se déplace selon la production du four et même pendant le cycle de régénération. De ce fait ce procédé est considéré comme peu opérationnel. On lui préfère la « *Selective Catalytic Reduction* » (SCR) dans laquelle la présence d'un catalyseur en nid-d'abeilles, à base d'oxyde de titane ou de vanadium, permet à l'ammoniac de réduire NO à une température de l'ordre de 400 °C. La SCR nécessite qu'en amont on ait installé un filtre électrostatique à poussières pour protéger le catalyseur. En outre, c'est un procédé qui ne peut fonctionner que dans un four chauffé au gaz naturel.

# La mise en forme du verre

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

## 1. Les procédés manuels

Après le silex, l'une des premières substances à être mise en forme fut sans doute l'obsidienne (voir A.3). En taillant ce verre naturel d'origine volcanique, l'homme préhistorique réalisait des pointes de flèches, des couteaux, des bijoux et même des miroirs.

Vers 3500 av. J.-C., les débuts de la métallurgie firent délaisser les obsidiennes pour confectionner des outils, mais on continua à les utiliser pour des objets d'ornement. Au III<sup>e</sup> millénaire, on commença, en Égypte et en Mésopotamie, à produire du verre artificiel. Dans les premiers temps, il s'agissait de « glaçures », revêtements brillants et lisses qui décoraient certaines poteries de Thèbes ou de Tyr. Vers 2500 apparurent les premiers objets en verre : des perles de couleur obtenues par pressage ou des baguettes obtenues par étirage qui imitaient le cristal de roche et la turquoise. Au cours du II<sup>e</sup> millénaire, furent produits les premiers récipients en verre, par enduction sur noyau : on fixe un noyau d'argile mélangé à du sable à l'extrémité d'une tige de fer puis on recouvre ce noyau de verre en fusion soit en le plongeant dans le creuset soit, plus probablement, en enroulant sur lui des bandes de verre chaud de diverses couleurs. La surface extérieure du futur récipient est régularisée par roulage sur une plaque métallique épaisse. Parfois un décor en festons est réalisé à l'aide d'un outil pointu. Après recuisson, la tige de métal est extraite et le noyau d'argile est détruit par émiettement.

Le plus ancien atelier verrier découvert par les archéologues en Égypte date du début du Nouvel Empire (XIV<sup>e</sup> siècle av. J.-C.). Il se trouve sur le

site du palais de Magatta, la résidence du pharaon Aménophis III, près de Thèbes.

Au cours du 1<sup>er</sup> millénaire av. J.-C. des procédés de moulage inspirés de l'art des céramiques furent expérimentés notamment en Mésopotamie. Soit on pressait une goutte de verre chaud, soit on remplissait à froid l'espace entre deux moules avec du verre en poudre avant l'introduction des moules dans le four. Après cuisson et démoulage, la surface de l'objet pouvait être rendue brillante par rebrûlage ou polissage avec un abrasif. À cette époque on réalise déjà des récipients artistiques par le procédé appelé plus tard « *mille fiori* » en soudant bord à bord des fragments de verre de différentes couleurs répartis au fond d'un moule.

Pour former des feuilles planes, les Romains coulaient du verre sur une plaque métallique saupoudrée de sable pour éviter le collage. On obtenait ainsi une surface mate et une surface lisse. Pour amincir le verre, il était étiré de tous côtés avec des pinces avant son figeage.

L'invention géniale du soufflage daterait de la seconde moitié du premier siècle av. J.-C., et serait née probablement en Syrie. C'est un procédé qui demande beaucoup d'habileté, car le verrier doit parvenir à former son objet avant que la matière ne soit figée. L'outil essentiel est la canne de soufflage : un tube de fer d'environ 1,5 m de longueur resserré à l'une des extrémités, celle où l'on mettra les lèvres, et évasé selon une forme conique à l'extrémité que l'on plongera dans le verre. Le souffleur commence par préchauffer la canne jusqu'au rougeoiement afin que le verre colle à la canne. Celle-ci est ensuite introduite diagonalement dans le bain et tournée plusieurs fois sur elle-même afin d'y fixer une quantité suffisante de verre. Elle est alors extraite du bain et la masse de verre est roulée sur un « marbre » en bois ou en grès puis est posée sur une fourche verticale. Au bout d'une vingtaine de secondes, sa température est suffisamment uniforme pour que le formage puisse débiter. Dès qu'on commence à souffler une grosse bulle apparaît : c'est l'« ébauche » dont la forme va évoluer au gré des réchauffages et soufflages successifs que lui impose le souffleur. À mesure qu'il progresse dans son entreprise difficile, celui-ci profite d'un phénomène plutôt favorable, l'épaisseur de l'ébauche jouant en quelque sorte un rôle autorégulateur : une région qui s'amincit trop vite, se refroidit davantage qu'une zone plus épaisse et devient donc plus visqueuse, ce qui ralentit son amincissement. En outre, en plus de la canne le verrier dispose, pour modifier la forme, d'outils divers (Fig. 7.1) tels que ciseaux, pinces, billot plat, et de la « mailloche », pièce massive de bois comportant un évidement hémisphérique. Le soufflage peut s'effectuer à l'air libre mais aussi, pour des objets de forme simple, dans un moule en bois qu'on arrose fréquemment (Fig. 7.2). Le rôle de l'eau absorbée par le bois est sujet à diverses interprétations. On peut penser que le film de vapeur produit évite le collage et régule le transfert thermique.

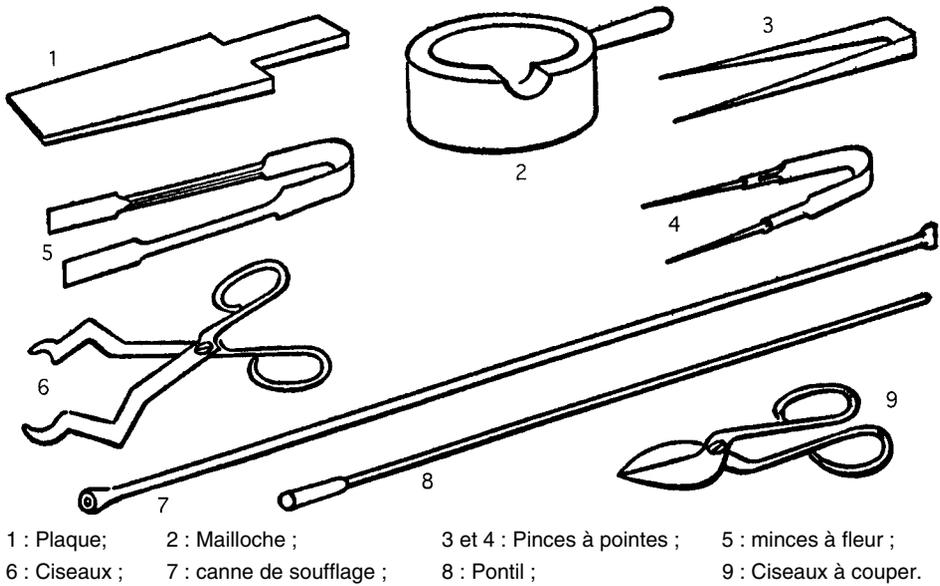
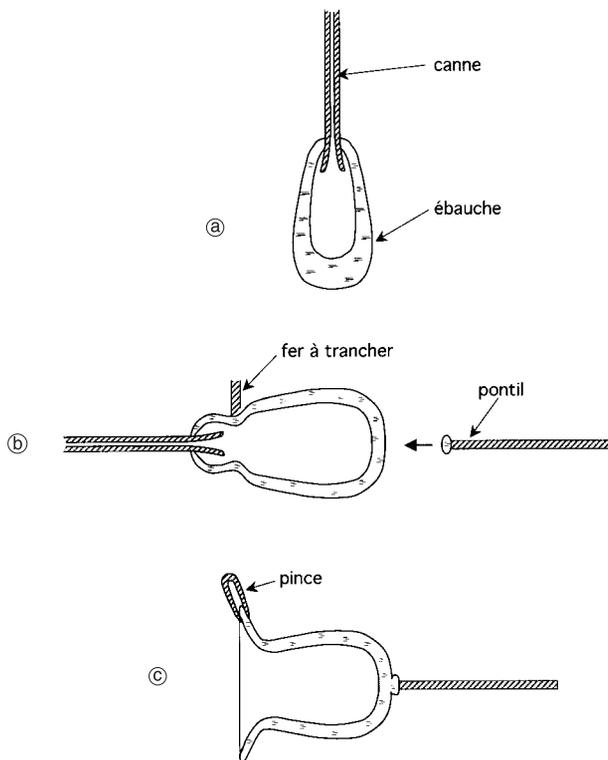


Fig. 7.1. Quelques outils pour le formage du verre.



Fig. 7.2. L'opération de soufflage dans un moule, représentation extraite de l'Encyclopédie Diderot et d'Alembert.



**Fig. 7.3.** Travail du verre à chaud. (a) : Soufflage ; (b) : Détachement de la canne et empointillage ; (c) : Façonnage du col.

Il se peut aussi que le verre ait une viscosité abaissée par la diffusion de l'eau ce qui contribuerait à « lisser » la surface de l'objet.

Une fois que la forme de l'ébauche est convenable, on la détache de la canne avec un fer à trancher ou en laissant tomber une goutte d'eau froide sur le verre. Lorsqu'on veut façonner l'ouverture et le col de l'objet soufflé, on transfère l'ébauche à l'extrémité d'une tige métallique, le « pontil » sur lequel on a cueilli au préalable une goutte de verre chaud (Fig. 7.3). Après fixation de l'ébauche sur le pontil, on ramollit le col dans le four pour pouvoir le travailler. Lorsqu'on eut découvert l'intérêt de fermer les bouteilles avec des bouchons de liège, pour conserver le vin, il fallut renforcer le goulot à l'aide d'une « bague » qui était formée d'un filet de verre chaud déposé sur son extrémité.

Le procédé de soufflage était primitivement conçu pour former des flacons et des bouteilles. Grâce à lui, le prix des objets de verre fut fortement abaissé. Ils devinrent des articles utilitaires et furent diffusés dans tout

l'Empire. La transparence commença à être recherchée. En outre, puisque le soufflage procure naturellement à une masse de verre de grandes surfaces « polies au feu », on chercha par la suite à l'adapter pour réaliser des tubes et des feuilles planes.

Pour obtenir des tubes, deux opérateurs sont nécessaires, l'un tenant la canne de soufflage, l'autre le pontil (Fig. 7.4). Lorsque le pontil est fixé sur le fond de l'ébauche, ils étirent le verre en s'éloignant l'un de l'autre.

Au troisième siècle de notre ère on a commencé à produire du verre plat, dans l'empire romain occidental, par le « procédé des manchons » [206]. On forme d'abord un cylindre comme s'il s'agissait de faire une grande bouteille, par une combinaison de soufflage et de mouvements pendulaires verticaux. On dégage ensuite la partie cylindrique, puis sur la surface de celle-ci on produit une fissure le long d'une génératrice (Fig. 7.5). Le cylindre est alors placé sur une dalle de pierre dans un four à température modérée (l'étenderie) où il est ouvert et aplani à l'aide d'instruments de bois. De nos jours, on trouve encore quelques établissements qui produisent par le procédé des manchons des feuilles de verre blanc et de couleur destinées aux vitraux et à la décoration.

L'autre procédé pour obtenir du verre plat par soufflage est né probablement aussi dans l'Empire romain mais il fut perfectionné au XIV<sup>e</sup> siècle par les verriers normands. On commence par former une ébauche conique ayant un large fond plat. Après avoir fixé le pontil sur le fond de l'ébauche, on détache la canne et on introduit l'ébauche dans un four tout en tournant le pontil sur lui-même (Fig. 7.6). À un certain moment, sous les actions conjuguées de la force centrifuge et de la chaleur, l'ébauche se déploie brusquement avec un bruit rappelant celui que ferait l'ouverture d'un parapluie mouillé. On obtient finalement un plateau circulaire avec une surépaisseur centrale au niveau du pontil [207]. En Angleterre ce procédé a été beaucoup appliqué sous le nom de « *crown* » qui devint celui du verre à vitres.

Le diamètre maximum du plateau crown est environ 1,50 m. L'avantage de ce procédé tient à l'absence de tout contact avant le figeage du verre, ce qui confère aux surfaces un aspect brillant. Malheureusement il faut éliminer la partie centrale du disque, à cause de la marque du pontil. En outre la planimétrie est moins bonne que celle des carreaux provenant des manchons et les rendements sont plutôt inférieurs, si bien qu'en Europe continentale, le procédé des manchons fut le plus utilisé.

Dans l'Europe médiévale, les miroirs de verre ont progressivement supplanté les miroirs métalliques. J. Barrelet [208] rapporte un texte de Vincent de Beauvais rédigé au milieu du XIII<sup>e</sup> siècle : « Parmi tous les miroirs, le meilleur est celui de verre et de plomb parce que le verre reçoit mieux les rayons grâce à sa transparence. » Jusqu'au XVI<sup>e</sup> siècle, pour

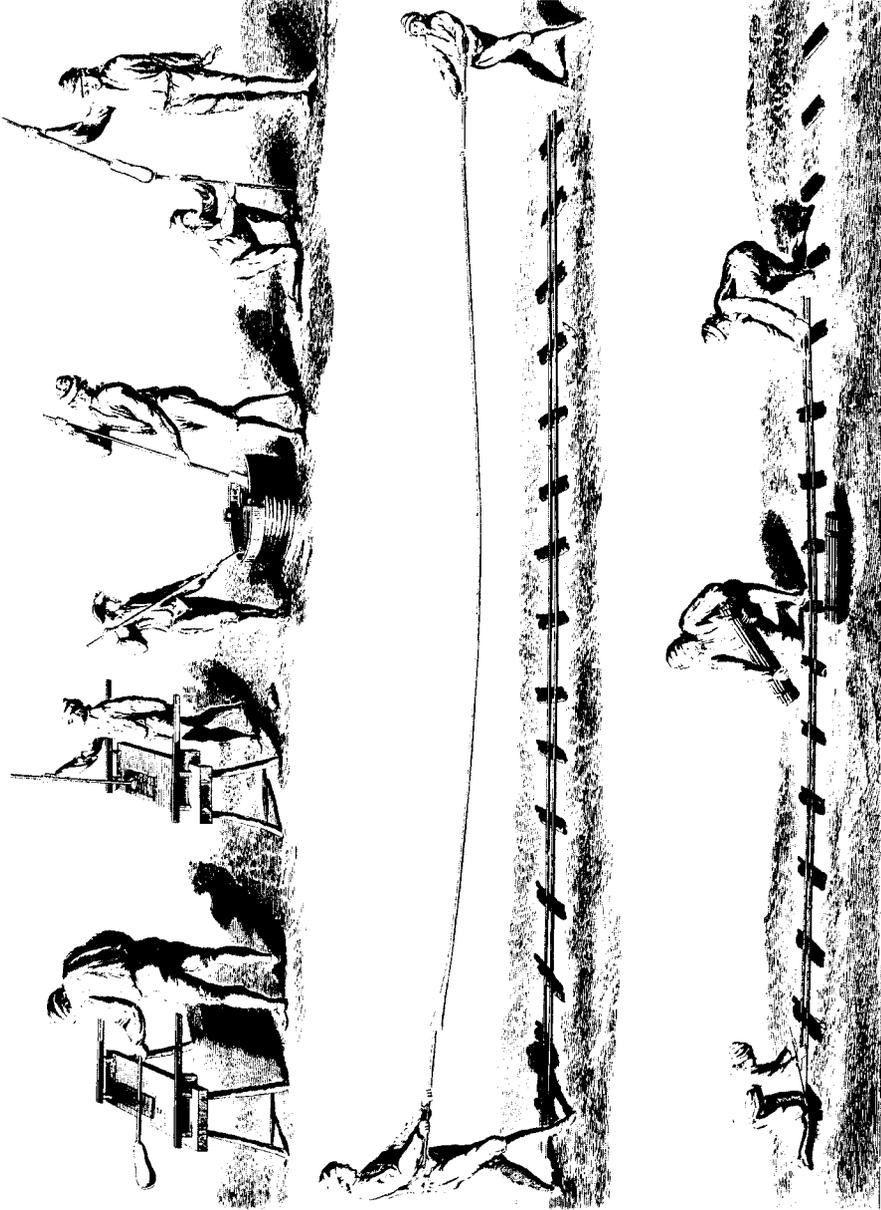
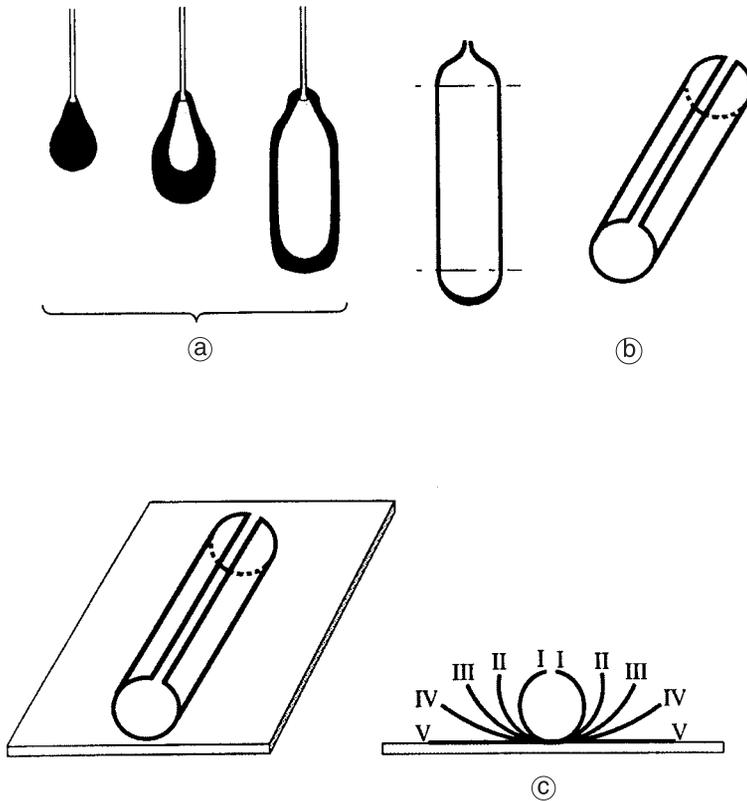


Fig. 7.4. Filage et découpe de tubes de verre, représentation extraite de l'Encyclopédie Diderot et d'Alembert.

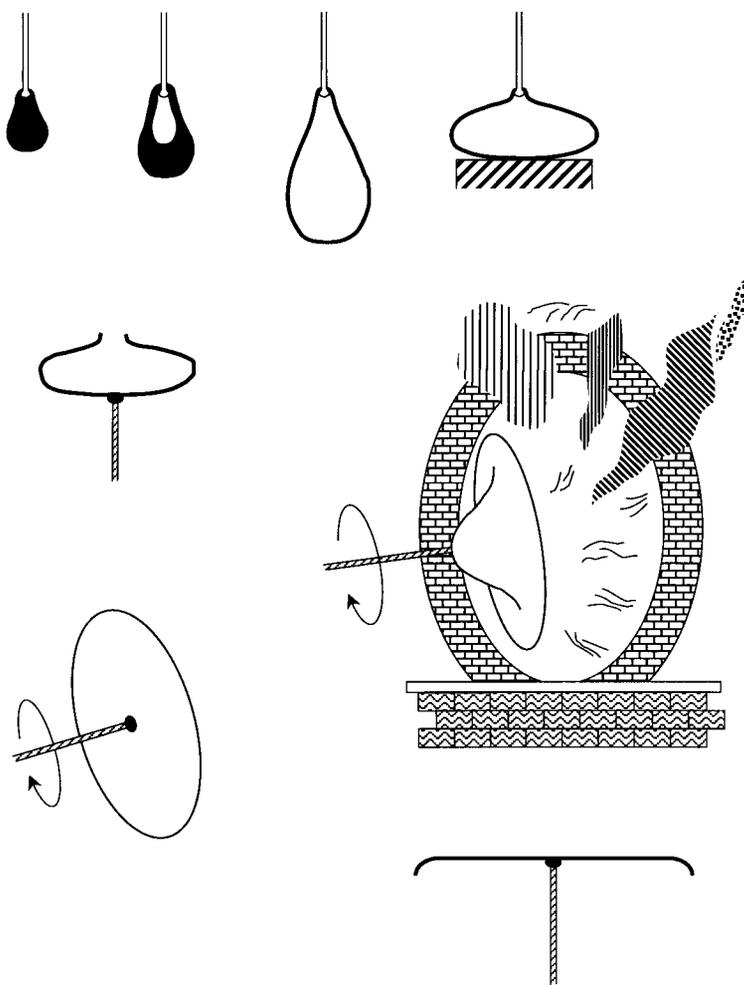


**Fig. 7.5.** Procédé des manchons pour produire du verre plat. (a) : Soufflage ; (b) : Fendage ; (c) : Étendage.

obtenir un miroir, on applique sur la surface du verre une feuille de plomb. Mais à Venise à partir de cette époque on remplace le plomb par une feuille d'étain revêtue de mercure qui assure la réflexion.

Pour la galerie des glaces du château de Versailles, Jules Hardouin-Mansart conçoit en 1680 un assemblage de miroirs composé d'éléments cloisonnés de glace dont les dimensions (91 × 70 cm) sont les plus grandes que la Manufacture royale des glaces pouvait réaliser par le procédé des cylindres. À l'inauguration de la galerie, l'illusion de profondeur produisit un effet saisissant sur les courtisans qui, stupéfaits, découvrent la possibilité de se voir « en pied ».

À la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, les besoins en grandes glaces pour les palais royaux comme pour les demeures bourgeoises deviennent très importants. En 1690, Louvois, ministre de Louis XIV, concède à la Manufacture royale des glaces, ancêtre de la compagnie de Saint-Gobain, un privilège pour la



**Fig. 7.6.** Procédé des plateaux pour produire du verre plat.

fabrication de glaces de plus d'un mètre de large [209]. La lettre patente qui accorde ce privilège décrit en même temps la méthode de fabrication. Il s'agit de la « coulée sur table », technologie nouvelle qui semble avoir été expérimentée pour la première fois par un verrier orléanais, Bernard Perrot. On coule d'abord le verre en fusion sur une table métallique recouverte de sable fin pour éviter le collage. La table est bordée de réglettes qui fixent la largeur et l'épaisseur de la glace, puis, à l'aide d'un lourd rouleau en fonte, on étale le verre rapidement et la glace brute est poussée dans un four (la carcaise) situé derrière la table pour un refroidissement progressif qui dure plusieurs jours (Fig. 7.7). Ensuite est effectué le travail à

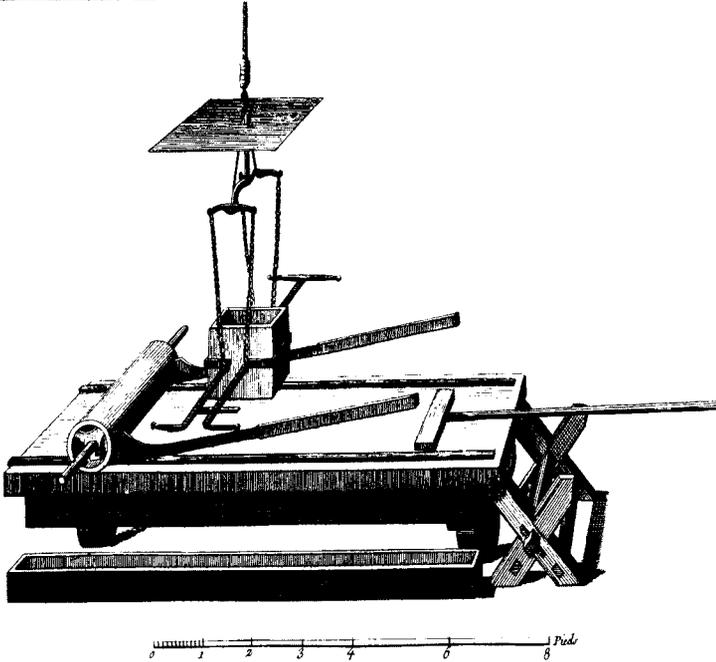


Fig. 7.7. La coulée sur table, représentation extraite de l'Encyclopédie Diderot et d'Alembert.

froid. Le « doucissage » a pour but de rendre plane les surfaces de la glace. On frotte l'une contre l'autre deux glaces en interposant une poudre abrasive, grès écrasé puis sable et enfin émeri. Ensuite le « polissage » doit rendre à la glace la transparence perdue par le doucissage. La glace est scellée dans du plâtre et on frotte sur sa surface un polissoir, planche de bois recouverte de drap enduit de la « potée », poudre d'oxyde de fer. La coulée sur table est une technologie qui, en s'affranchissant pour la première fois de la force physique d'un seul individu, marque le début de l'industrialisation.

Grâce au développement de la coulée sur table, les miroirs de grandes dimensions deviennent accessibles. Ils vont constituer l'élément indispensable à la décoration des hôtels particuliers. Malgré sa complexité, la coulée sur table connut une très longue carrière puisqu'elle fut utilisée jusqu'au milieu du <sup>xx</sup>e siècle.

## 2. Le formage industriel du verre creux

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

### 2.1. Les principales étapes de la mécanisation

À la fin du <sup>xix</sup>e siècle, l'invention par Siemens des fours de fusion continue chauffés au gazogène (Chap. 6, Sect. 3.2) offre aux industriels verriers de grandes possibilités de fabrication de masse mais à condition de disposer de machines de formage de capacité suffisante.

Un peu avant 1880, une première étape vers la mécanisation concerne le moule tournant qui remplaçait la rotation de la bouteille dans le moule par le souffleur [210]. On obtient ainsi des bouteilles d'épaisseur plus régulière, mais il faut, comme par le passé, sectionner le col de la bouteille et former la bague avec un filet de verre chaud. En outre, le soufflage, opération très pénible, exige toujours des opérateurs expérimentés dont le nombre doit augmenter avec la demande croissante du marché.

À cette époque, de nombreuses recherches sont entreprises pour, à la fois, accroître la productivité et améliorer les conditions de travail des ouvriers. Appert, verrier à Clichy, imagine en 1879 un dispositif où l'air est insufflé à l'aide d'une pédale [211].

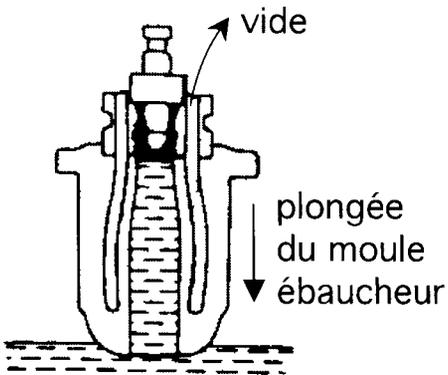
En 1894, H.M. Ashley [212] en Angleterre et en 1898, C. Boucher [213] à Cognac, construisent les premières machines semi-automatiques qui

produisent des bouteilles dont la qualité était comparable à celle des bouteilles obtenues par le soufflage à la bouche. Ces machines utilisent de l'air comprimé et deux moules successifs : le moule ébaucheur qui est retourné et où se forment l'ébauche et sa bague, puis le moule finisseur qui donne à la bouteille sa forme définitive. On atteint avec ces dispositifs une cadence d'une centaine de bouteilles à l'heure mais il faut toujours un cueilleur pour fournir manuellement à la machine la goutte de verre à former (la « paraison »).

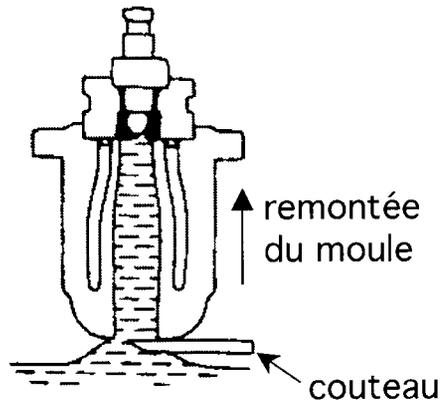
À la même époque, aux États-Unis, un self made man, M. Owens [214], qui avait commencé à travailler dès l'âge de dix ans dans une usine verrière, a d'abord imaginé d'alimenter une machine semi-automatique à deux moules avec un dispositif manuel de cueillage qui aspirait le verre comme l'aurait fait une grosse seringue. En 1904 il conçoit la première machine entièrement automatique en reliant le système de formage à son dispositif d'alimentation (Fig. 7.8). Cette machine rencontre un grand succès aux États-Unis au début du <sup>xx</sup>e siècle, car elle permet de substantielles économies de main-d'œuvre. Mais elle implique la plongée du moule ébaucheur dans le bain de verre pour le prélèvement de la paraison ce qui entraîne dans ce bain des inhomogénéités de température qui ne sont pas faciles à éliminer.

L'entreprise Hartford, concurrente d'Owens, avait engagé un ingénieur, K. Peiler, pour concevoir un dispositif qui affranchisse la machine du prélèvement de la paraison. Peiler essaye d'abord, sans succès, d'expérimenter un pontil mécanisé, puis en 1915, il construit un système d'alimentation par extrusion qui fournit à la machine une paraison de masse constante, à la cadence voulue et même avec la forme souhaitée [215]. Ce dispositif est toujours utilisé de nos jours. À l'extrémité du canal d'alimentation (le « *feeder* ») il y a un orifice où vient se former naturellement une goutte de verre (Fig. 7.9). Au-dessous de l'orifice se trouve une paire de ciseaux dont la fréquence de coupe impose la cadence de fabrication. Pour les bouteilles les plus légères, cette fréquence peut atteindre 180 coups par minute. Au-dessus de l'orifice est disposé un tube vertical, généralement tournant, et dans l'axe duquel se trouve un plongeur dont le mouvement alternatif vertical est réglé à la fréquence des ciseaux. Pour produire une paraison, on commence par choisir le diamètre de l'orifice, car la paraison doit pouvoir entrer dans le moule ébaucheur. On fixe ensuite la viscosité, c'est-à-dire la température au niveau de l'orifice. Ensuite, on règle la masse de la paraison en modifiant la hauteur du tube. Plus le tube est bas, plus la masse sera faible. Enfin on ajuste la forme de la paraison, en fonction de l'article à créer et de son ébauche, en choisissant l'amplitude du mouvement du plongeur et son déphasage par rapport au mouvement des ciseaux. Après une coupe, le verre qui a été refroidi au contact des ciseaux est aspiré par le mouvement ascensionnel

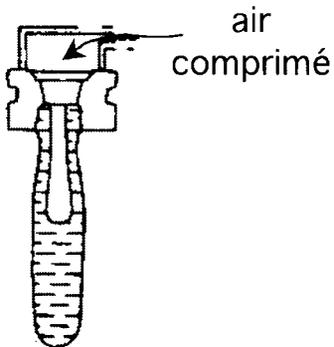
*aspiration  
du verre*



*découpe de  
la paraison*



*perçage de  
l' ébauche*



*soufflage final  
de l' ébauche*

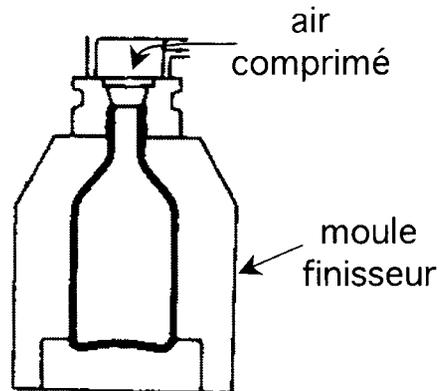


Fig. 7.8. Schéma des opérations successives effectuées par la machine Owens ; d'après [214].

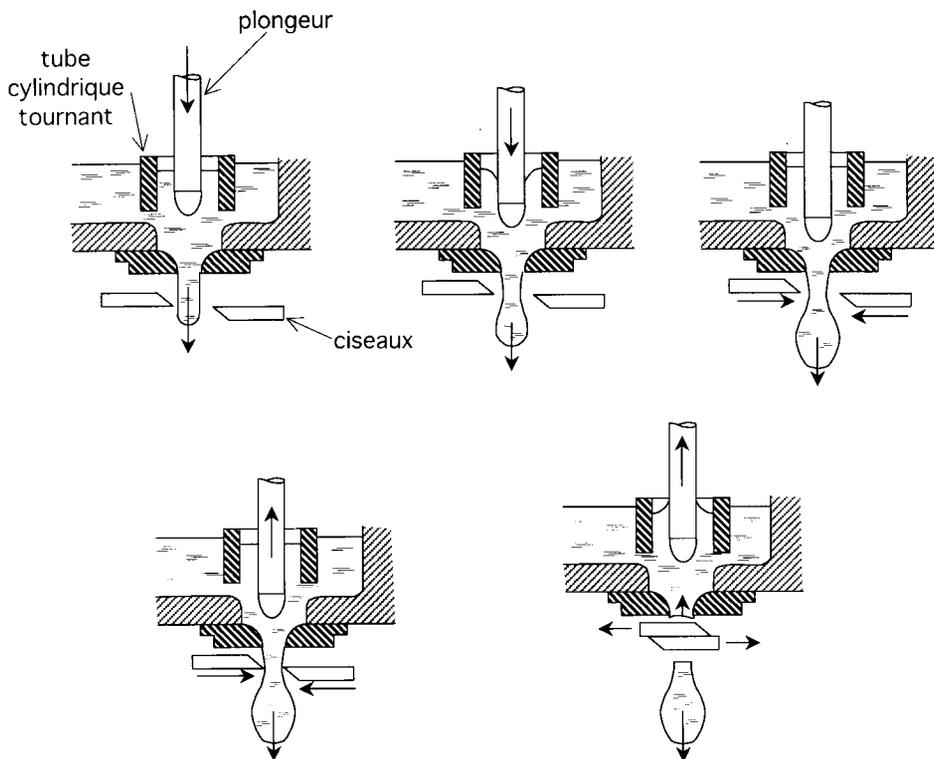


Fig. 7.9. Dispositif d'alimentation automatique en paraisons ; d'après [215].

du plongeur. Il est ainsi réchauffé et perd le souvenir de la marque du métal.

Les réglages décrits ci-dessus n'ont d'utilité que si le verre qui parvient au-dessus de l'orifice a une température constante et uniforme. Il faut donc, dans le canal d'alimentation, éviter les gradients transversaux de température tout en amenant la viscosité du verre à la valeur voulue. On y parvient en soufflant de l'air frais dans l'axe du canal tout en chauffant ses rives avec des brûleurs et en ajustant le niveau d'isolation des parois latérales et du fond. Les canaux ont des capacités très variables. Elles vont de moins d'une tonne par jour pour les petits flacons d'échantillons de parfumerie à 230 tonnes par jour pour les bouteilles lourdes produites sur les machines les plus puissantes. Les canaux à très grand débit mesurent 1,5 m de largeur, mais leur profondeur n'excède pas 30 cm.

En 1925, deux ingénieurs, Ingle et Smith, à la Hartford Empire Company, conçoivent la « machine I.S. » (*Individual Section*) dont la conception

s'est imposée jusqu'à l'époque moderne. Dans ce type de machine, à la différence de la machine Owens où chaque moule ébaucheur se déplace pour prélever la paraison, ce sont les paraisons qui viennent tomber dans le moule fixe. Le débit de la machine I.S. est élevé car il n'y a pas de temps mort : le moule ébaucheur peut recevoir une paraison pendant que dans le moule finisseur s'achève le formage de la paraison précédente. La machine I.S. est constituée de plusieurs unités (ou sections) identiques disposées en ligne, alimentées chacune par une gouttière et qui transforment individuellement les paraisons en objets finis. L'organisation en sections indépendantes permet d'en stopper une pour réparations alors que le reste de la machine peut continuer à fonctionner normalement. Les machines modernes sont à « couples multiples ». Elles comportent 2, 3 ou 4 couples de moules par section. Il existe ainsi des machines de 16 sections à 3 moules par section et même des machines « tandem », alimentées par deux feeders et qui ont jusqu'à 20 sections. De telles installations peuvent produire un million de bouteilles légères par jour.

## 2.2. Les procédés utilisés dans les machines actuelles

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

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

craquage d'un composé carboné comme l'acétylène. Lorsque le moule est en deux parties, on profite des instants d'ouverture de ce moule pour déposer une couche lubrifiante renouvelable, sans interrompre la machine. Lorsque le moule est monolithique, le revêtement doit être permanent et est appliqué avant montage.

Pour assurer la répartition convenable du verre à l'intérieur du moule, diverses techniques sont mises en œuvre, parfois seules, parfois en combinaisons : pressage, centrifugation, soufflage, étirage par gravité (Tab. 7.I).

### 2.2.1. Pressage

Pour les articles de forme évasée (verres à boire, assiettes...), on applique le procédé le plus simple dans son principe : le pressage ou emboutissage. Lorsque le diamètre de l'objet n'est pas fixé impérativement, comme par exemple pour les ébauches de verres de lunettes ou les assiettes, on peut opérer un pressage à bord libre pour lequel la dimension de l'article est déterminée par la température de la paraison et le chargement sur le moule. Mais dans la plupart des cas le poinçon est muni d'une collerette qui, évitant au verre de s'échapper, délimite l'épaisseur et la forme de la pièce (Fig. 7.10). En outre, si le moule s'ouvre dans un plan vertical, on

**Tableau 7.I.** Procédés de mise en forme du verre creux.

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

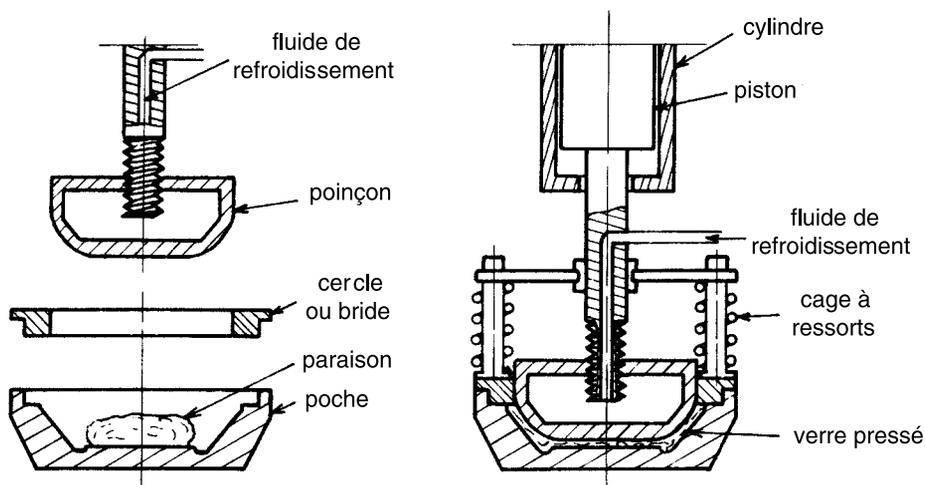


Fig. 7.10. Formage de la paraison par pressage.

peut ajouter une anse ou un relief sur l'objet. Après le pressage, l'objet subit un « rebrûlage » opération consistant à polir au feu les arêtes.

### 2.2.2. Centrifugation

Lorsque l'objet a la forme d'une coque de révolution, on peut faire appel à la centrifugation. On produit par ce procédé des assiettes dont la surface supérieure est polie au feu. C'est aussi de cette manière qu'on forme la partie conique des tubes cathodiques ou des radômes. En réglant convenablement la vitesse de rotation, on parvient à contrôler l'épaisseur de l'objet.

### 2.2.3. Procédé soufflé-soufflé

Le formage d'objets comportant un col étroit, comme les bouteilles, est réalisé en plusieurs étapes et nécessite généralement deux moules. Le procédé le plus utilisé est appelé « soufflé-soufflé » (*blow-blow*). La figure 7.11 montre comment il est mis en œuvre dans une section de machine I.S. Au départ, le moule ébaucheur est solidaire du moule de bague et l'ensemble est en position retournée. Le fond du moule ébaucheur est ouvert. Dès que la paraison y est tombée, le fond du moule se referme et une pression d'air est appliquée sur la paraison afin de faire

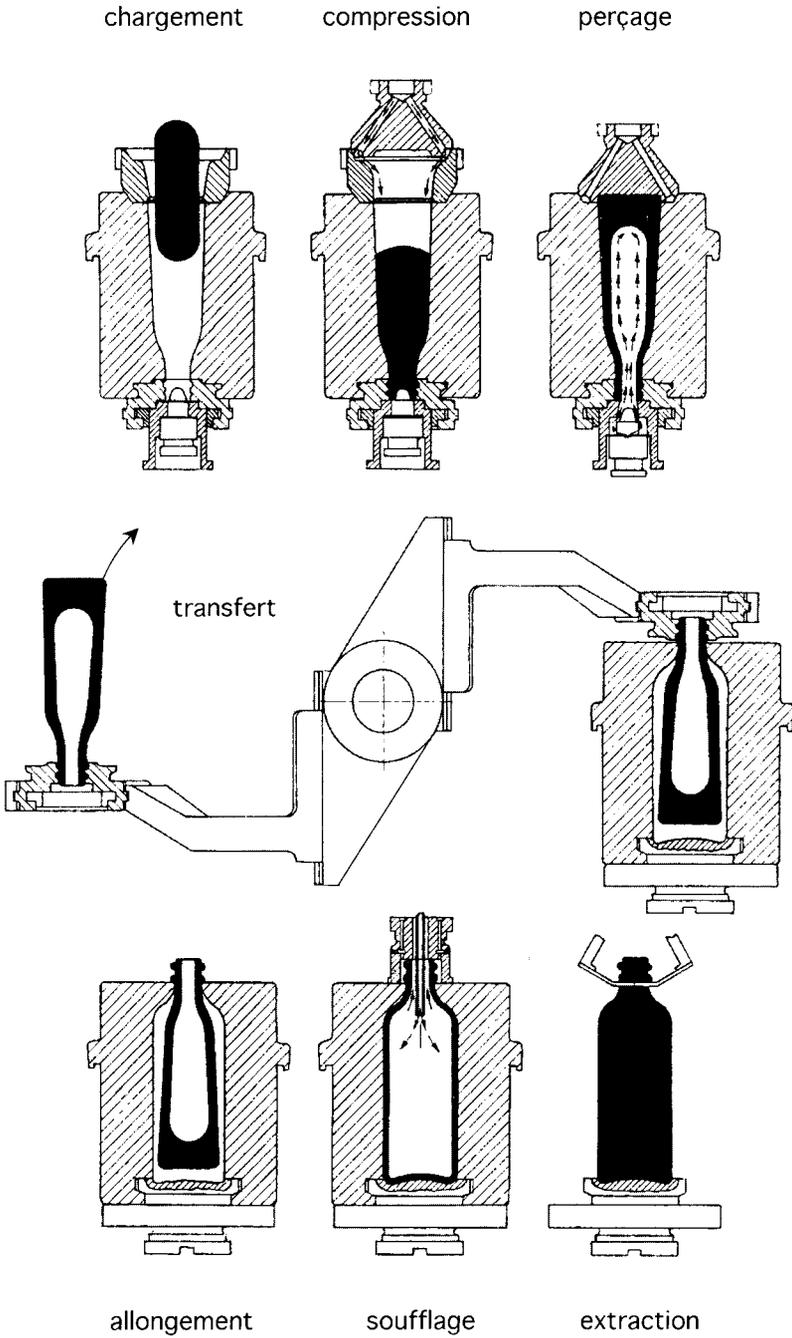


Fig. 7.11. Procédé soufflé-soufflé les différentes étapes du fonctionnement d'une machine I.S.

pénétrer le verre dans le moule de bague qui est muni d'un petit poinçon. Ainsi la bague de la bouteille est formée dès le début du processus, alors que dans le cas du soufflage à la bouche sa formation est la dernière opération réalisée. Pour forcer le verre à parvenir au fond du moule de bague, on envoie de l'air comprimé sur le verre après le chargement de l'ébauche. Puis le poinçon du moule de bague descend de quelques centimètres ce qui permet à l'air, chauffé par le verre, de répartir, par pression, le verre le long de la surface interne du moule ébaucheur. L'ébauche produite est nettement plus courte et plus étroite que la bouteille finale. Dans la phase suivante, le moule ébaucheur s'ouvre et l'ébauche, tenue par son moule de bague, est retournée pour se retrouver dans l'axe du moule finisseur avant que celui-ci ne se referme. L'ébauche alors s'allonge sous son propre poids puis subit intérieurement un second soufflage qui applique le verre sur la paroi du moule finisseur. Ensuite le moule finisseur et le moule de bague s'ouvrent et la bouteille terminée est saisie par une pince qui la pose sur une plaque perforée. Par les trous de la plaque, une ventilation d'air permet de poursuivre pendant quelques secondes le refroidissement ce qui évite la déformation, voire l'effondrement, de l'article. Ensuite, celui-ci est convoyé vers l'arche de recuisson.

#### 2.2.4. Procédé pressé-soufflé

Avec le procédé soufflé-soufflé que nous venons de décrire, la répartition des épaisseurs de l'ébauche est délicate à contrôler. Seule la surface extérieure est imposée par le moule. Cela limite les possibilités d'allègement des articles. C'est la raison pour laquelle le procédé « pressé-soufflé » (*press-blow*) s'est beaucoup développé au cours des dernières décennies. Il se distingue du procédé soufflé-soufflé surtout au cours des premières étapes (Fig. 7.12). Après l'arrivée de la paraison dans le moule ébaucheur, un poinçon traverse le moule de bague et pénètre dans le verre. Il forme l'intérieur de l'ébauche et oblige le verre à remplir tout le moule ébaucheur et le moule de bague garantissant ainsi complètement la géométrie de l'ébauche. Ceci permet de limiter les défauts de répartition de verre dans l'objet fini. En outre, le contact du verre avec le poinçon peut induire sur la surface interne des microdéfauts qui abaissent la résistance mécanique. En outre, la formation de la bague est plus délicate, car elle se produit à la fin du formage de l'ébauche, à un instant où la température peut être déjà trop basse et donc la viscosité trop forte, ce qui risque d'entraîner la naissance de fissures (les « glaçures »). Enfin, si la masse de la paraison est insuffisante, il en résulte des défauts au niveau de la bague.

À l'origine le procédé pressé-soufflé fut conçu pour produire des emballages à large ouverture. Il reste sans rival quand il s'agit de former

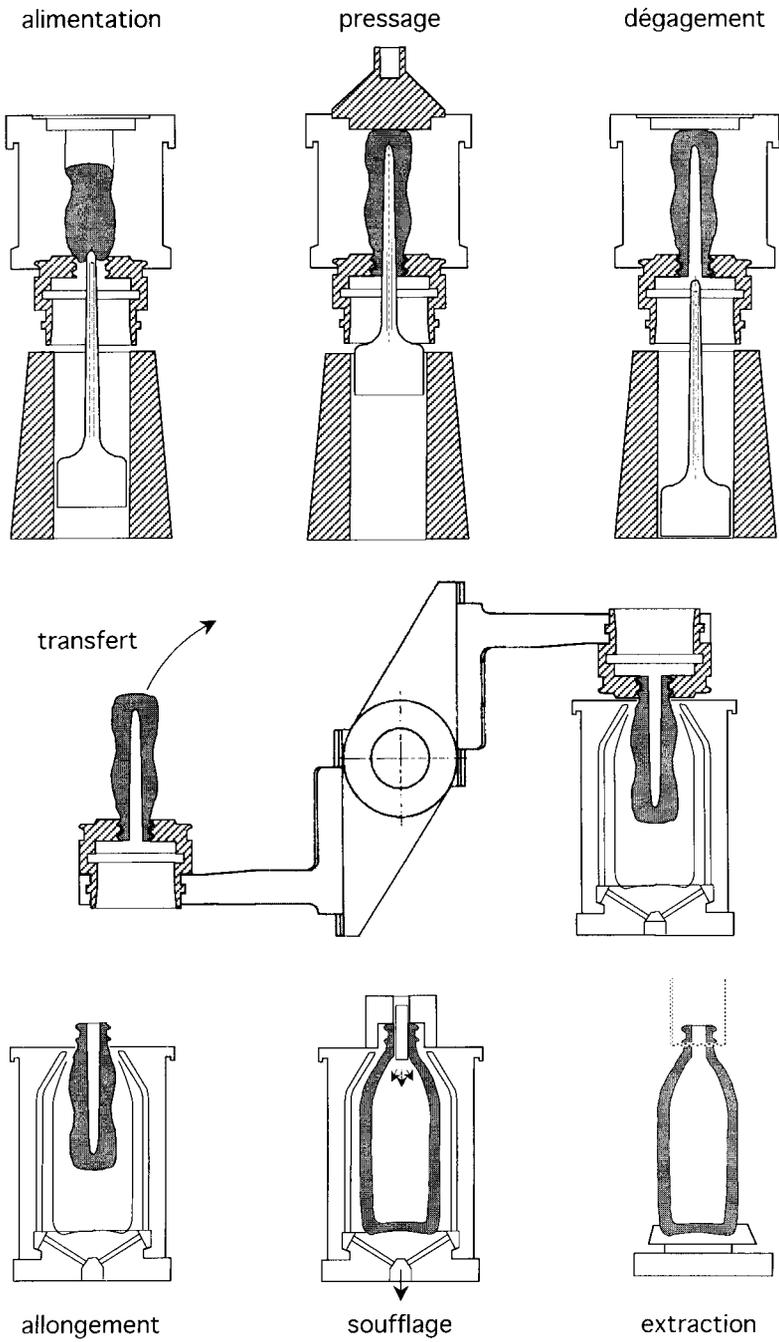


Fig. 7.12. Procédé pressé-soufflé.

des pots pour les confitures ou les conserves. Les sections équipées de moules pour former des pots de yaourts fonctionnent à des cadences pouvant atteindre 23 cycles par minute.

En revanche, pour les objets à col étroit, le procédé soufflé-soufflé fait maintenant jeu égal avec le procédé pressé-soufflé, car les contrôles thermiques effectués dans les canaux des feeders et dans les moules permettent de bien maîtriser les épaisseurs des parois des bouteilles allégées.

### *2.2.5. Procédés pressé-soufflé-tourné et conformé-soufflé-tourné*

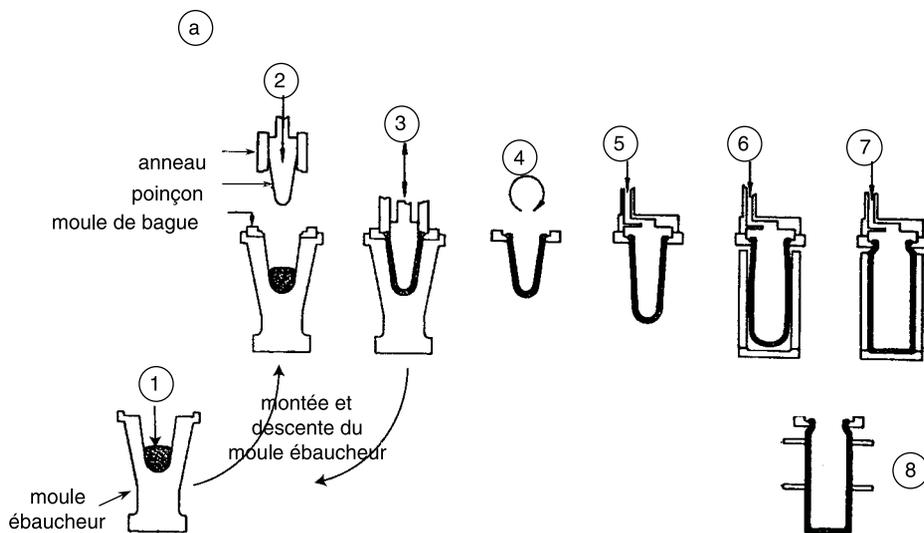
Avec les procédés soufflé-soufflé et pressé-soufflé, il apparaît toujours, sur la surface externe de l'objet, un léger relief longitudinal qu'on appelle « couture » et qui correspond à la jonction des deux demi-moules finisseurs. Pour certains articles, cette couture est à proscrire, notamment pour des raisons esthétiques (cas des gobelets) ou de sécurité (cas des ampoules électriques).

Quand on produit des gobelets, on évite ce défaut en appliquant le procédé « pressé-soufflé-tourné », dans lequel on fait tourner soit le moule finisseur soit l'ébauche (Fig.7.13a). En outre la surface interne du moule finisseur est revêtue d'une pâte à base de carbone et, juste avant le contact avec l'ébauche, le moule est aspergé d'eau, comme on le fait souvent dans le cas du soufflage à la bouche. On doit ainsi bénéficier de l'influence de l'eau sur le « lissage » de la surface du verre, déjà mentionnée dans la section 1.

Dans ce procédé, les articles sont découpés à la flamme. S'il n'y a pas de façonnage ultérieur, il en résulte un bourrelet caractéristique sur le bord.

En ajoutant une opération supplémentaire de soudure la Verrerie d'Arques fabrique industriellement par ce procédé des verres à pied, depuis 1960 en composition sodo-calcique et depuis 1968 en « cristal ».

Le procédé « conformé-soufflé-tourné » sert à produire des ampoules électriques ainsi que les boules qui servent d'éléments de décoration pour les fêtes. Il est appliqué dans la machine « ruban », qui fut conçue par W. Woods dans la société Corning en 1922 mais qui demeure toujours en service (Fig. 7.13b). Un filet continu de verre est laminé entre deux rouleaux, l'un à surface lisse, l'autre comportant un relief périodique. Ainsi le ruban laminé présente des renflements réguliers. On dit qu'il est « conformé ». Ce ruban est transporté sur une chaîne dont les trous coïncident avec les surépaisseurs du verre. Au-dessus de celle-ci viennent se placer des têtes de soufflage disposées en ligne. À travers les trous de la chaîne le soufflage, sans moule ébaucheur, produit des bulbes. Au cours



**Fig. 7.13a.** Procédé « pressé-soufflé-tourné ». (1) : Chute de la paraison dans le moule ébaucheur ; (2) : Descente du poinçon ; (3) : Pressage ; (4) : Mise en rotation du moule de bague et homogénéisation des températures de l'ébauche ; (5) : Amorçage du soufflage et de l'éti-rage de l'ébauche ; (6) : Mise en place du moule finisseur à pâte humide ; (7) : Soufflage final ; (8) : Extraction de l'article et transfert au poste de la découpe par brûleur.

du soufflage chaque bulbe est enfermé dans un moule en rotation qui, comme dans le procédé pressé-soufflé-tourné, plonge dans un bassin d'eau avant le contact avec le verre. Lorsque l'ampoule a acquis sa forme définitive par soufflage, elle est détachée du ruban par rompage. Grâce au grand nombre de moules que comporte cette machine, elle peut produire plus de 2000 ampoules à la minute.

### 2.3. Le formage industriel des tubes de verre

Plusieurs procédés ont été mis en œuvre pour produire des tubes de verre en continu. Comme le procédé manuel (Sect. 1), ils reposent tous sur l'utilisation du soufflage.

Le procédé Danner est le plus ancien [215a]. Il a été développé au cours de la première guerre mondiale par la Libbey glass co. (Fig. 7.14). Un filet de verre sort du canal et se répand sur un manchon situé dans une enceinte calorifugée. Ce manchon est en métal réfractaire ; son diamètre est d'environ 50 cm, son axe est incliné d'environ 20° et son extrémité a

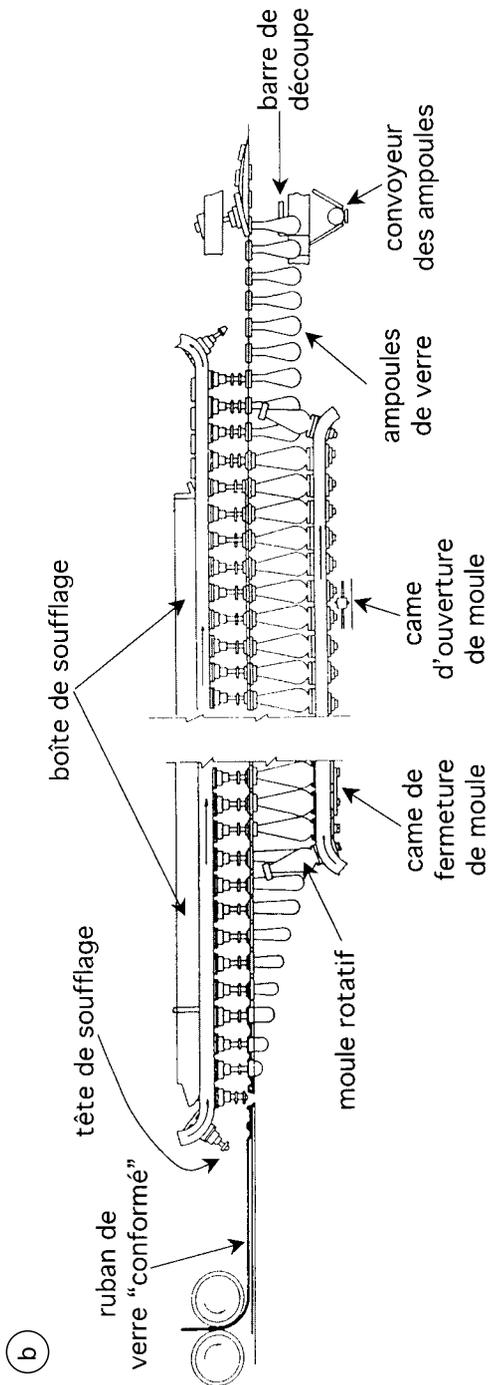


Fig. 7.13b. Machine ruban (procédé « conformé-soufflé-tourné ») pour la fabrication des ampoules électriques.

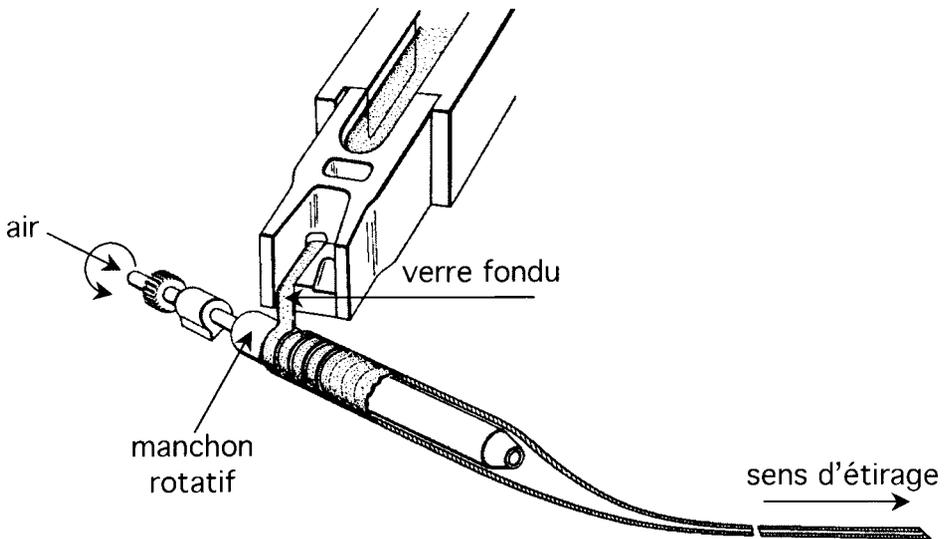


Fig. 7.14. Formage d'un tube de verre selon le procédé Danner.

la forme d'un sifflet. Un moteur l'entraîne en rotation à environ 10 tours par minute si bien que le verre se répand sur toute sa surface. De l'air est insufflé à l'intérieur du manchon. Le verre est étiré sous forme de tube, par entraînement entre deux chaînes sans fin, éloignées d'une trentaine de mètres du manchon. Le diamètre et l'épaisseur du tube sont contrôlés en agissant sur la température, la pression d'air et la vitesse d'étirage. Avec ce procédé le débit maximal par ligne est de 50 tonnes par jour et les plus gros diamètres atteignent 5 cm. Si l'on veut obtenir des baguettes au lieu de tubes, on coupe le débit d'air ou même on produit une dépression pour faciliter le collage des parois intérieures lorsque le verre quitte le manchon.

Si l'on fabrique de grandes quantités de tubes de dimensions standards, on fait appel aux procédés d'étirage en continu vers le bas. On trouve toujours dans ces procédés un dispositif de contrôle de débit et un mécanisme de traction. Le verre s'écoule dans une cuvette en réfractaire ayant la forme d'un bol et dont la base présente un orifice. Juste dans l'axe de l'orifice est placé un tube d'acier vertical dont l'extrémité inférieure est conique et à travers lequel de l'air est insufflé. Le débit du verre est réglé par la position verticale du tube (Fig. 7.15). Dans le procédé Vello, le tube de verre formé est mis en position horizontale par l'action de rouleaux placés sous l'orifice. Les chaînes qui assurent la traction sur le tube se trouvent une cinquantaine de mètres plus loin. La tirée par ligne peut atteindre 65 t/j.

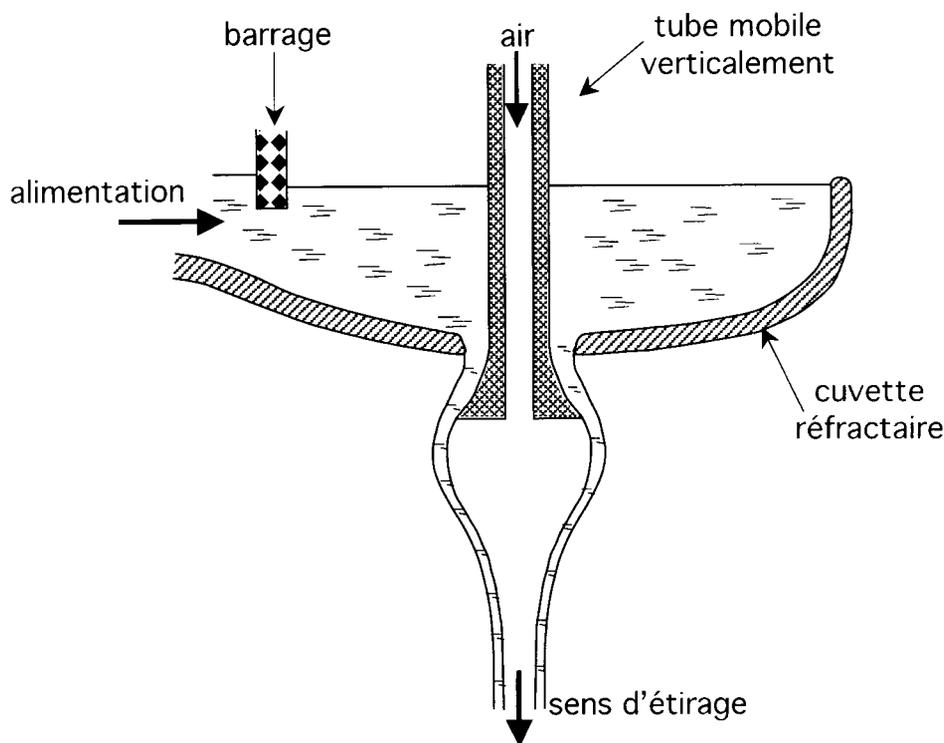


Fig. 7.15. Schéma du procédé de formation d'un tube de verre par étirage vers le bas.

Pour obtenir des tubes de grand diamètre et/ou de grande épaisseur, on préfère parfois utiliser un procédé d'étirage vers le haut (Fig. 7.16). Le verre est extrait d'une cuvette en réfractaire dont le fond est traversé par une buse d'air. Des anneaux refroidisseurs placés au-dessus de la surface du bain figent la peau du tube formé. La tirée peut varier entre 0,7 et 6,8 t/j. En faisant varier la hauteur de la buse par rapport au niveau du verre, on peut obtenir des tubes d'épaisseurs très différentes.

### 3. Le formage industriel du verre plat

La mécanisation du formage du verre plat s'est, comme celle du verre creux, effectuée progressivement. Une première étape fut franchie lorsque le soufflage mécanique se substitua au soufflage humain pour former des manchons. En 1903, par le procédé Lubbers, l'American Window Glass produisit de gros cylindres d'une dizaine de mètres de longueur et de près

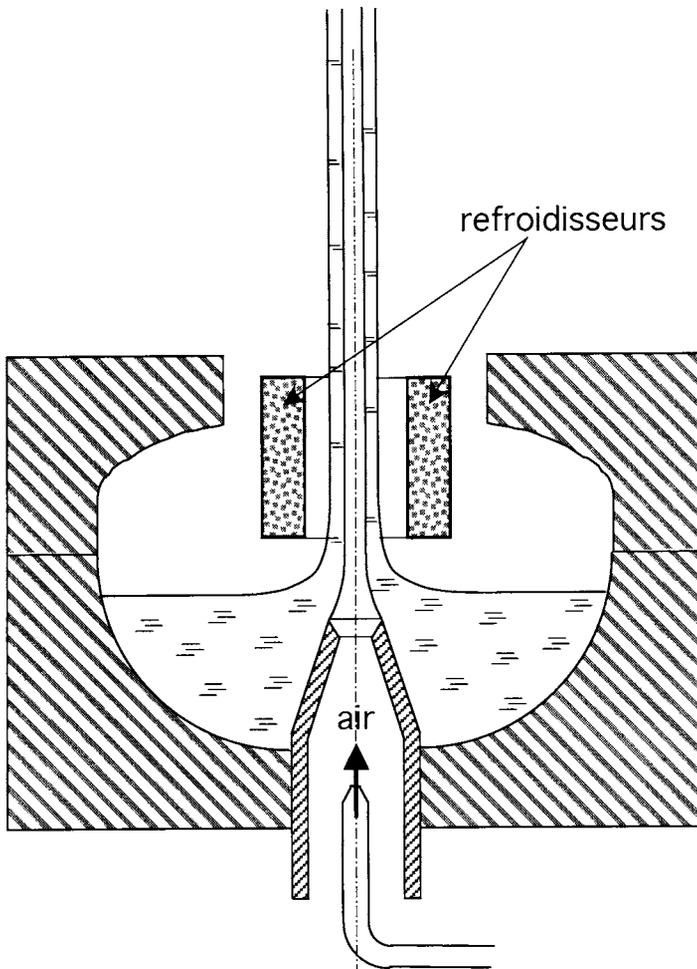
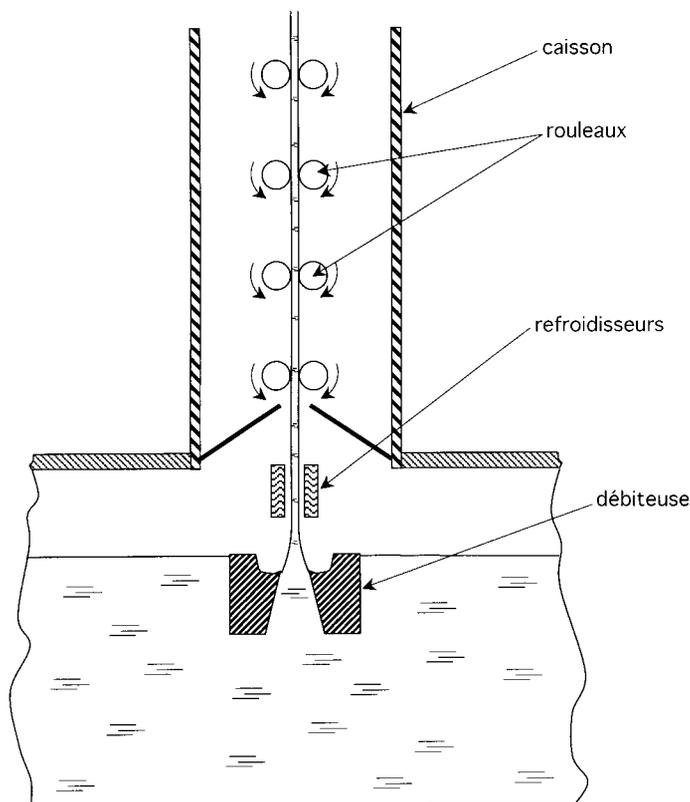


Fig. 7.16. Schéma du dispositif d'étirage par le haut des tubes de verre.

d'un mètre de diamètre. La durée de l'étirage était de 20 min. Le gain de productivité était considérable même si les opérations suivantes, tronçonnage et étendage, restaient purement manuelles. Mais la carrière industrielle de ce procédé ne dura qu'une vingtaine d'années par suite de l'avènement de plusieurs procédés d'étirage continu du verre plat.

### 3.1. Le procédé Fourcault

L'étirage d'un ruban de verre par immersion et extraction d'un peigne métallique vertical est simple dans son principe mais présente l'inconvénient



**Fig. 7.17.** Schéma de fonctionnement du procédé Fourcault.

que sous l'action de la tension superficielle le ruban vertical a tendance à se rétrécir et de plus son « pied » n'est pas suffisamment stable. Le procédé Fourcault qui fut exploité à partir de 1913 résolvait ces deux problèmes par l'emploi de la débiteuse et de refroidisseurs (Fig. 7.17).

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

Les refroidisseurs sont des boîtes métalliques où circule de l'eau et qui sont situées au-dessus de la lèvre de la débiteuse. Ils recueillent le rayonnement émis par les surfaces de la feuille ce qui les refroidit fortement. Ces surfaces sont ainsi figées, ce qui empêche la striction. Au-dessus des refroidisseurs, des rouleaux métalliques entraînent verticalement la

feuille dans un puits d'étirage d'une hauteur de 7 m environ. Dans la partie supérieure du puits la feuille est découpée en plateaux.

Les largeurs de la feuille sont comprises entre 2 m et 2,5 m et les épaisseurs entre 0,5 et 10 mm. La vitesse d'étirage en 2 mm est d'environ 90 m/h.

### 3.2. Le procédé Pittsburgh

Les feuilles de verre produites par le procédé Fourcault présentaient parfois des défauts de surface dus au contact de la débiteuse. Le procédé développé à partir de 1925 par la société PPG évite cet inconvénient en utilisant, pour stabiliser la feuille, à la place de la débiteuse, une « barre d'étirage » (*draw bar*), pièce rectangulaire en réfractaire possédant une nervure longitudinale et immergée sous environ 10 cm de verre (Fig. 7.18). Des améliorations successives ont permis de produire par ce

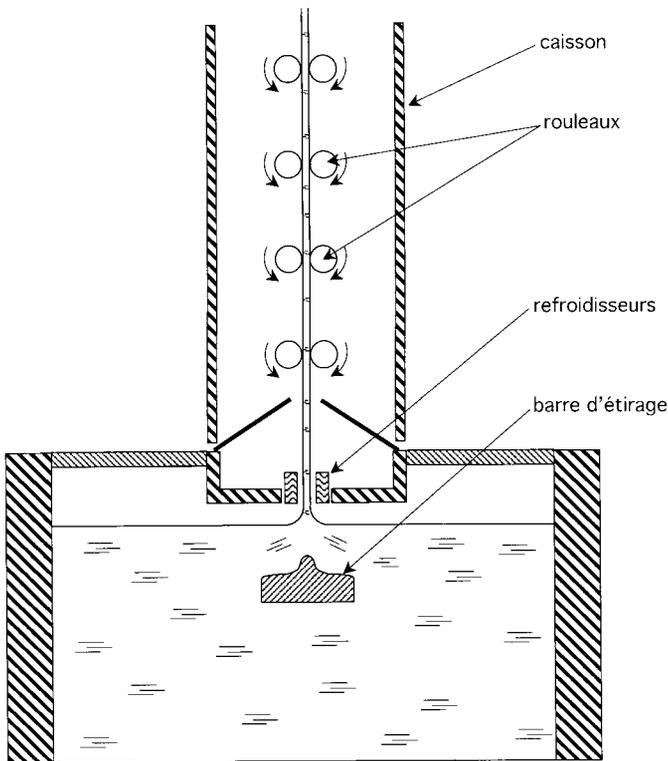


Fig. 7.18. Schéma de fonctionnement du procédé Pittsburgh.

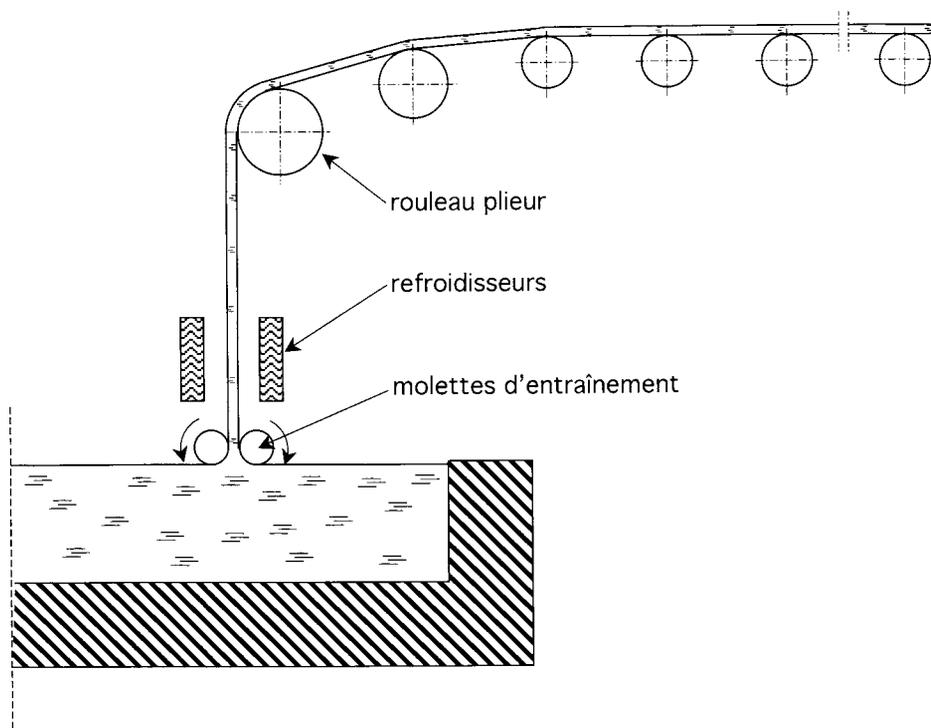


Fig. 7.19. Schéma de fonctionnement du procédé Libbey-Owens.

procédé du verre de bonne qualité pour le vitrage, en largeur de 4 m. La vitesse d'étirage en 2 mm était de 150 m/h.

### 3.3. Le procédé Colburn

Exploité par la société Libbey-Owens à partir de 1916, le procédé Colburn, du nom de son inventeur, a deux particularités. Il n'utilise pas de pièces en réfractaire mais deux paires de molettes motorisées situées au-dessus du bain et qui maintiennent les bords de la feuille. En outre, un rouleau « plieur » amène le ruban en position horizontale ce qui facilite la recuisson et la découpe. En revanche, la surface du verre risque d'être endommagée par le contact du rouleau (Fig. 7.19).

### 3.4. L'étirage vers le bas

En 1964 la société Corning prit un brevet pour produire du verre plat par étirage vers le bas. Dans ce procédé, une auge en réfractaire reçoit par

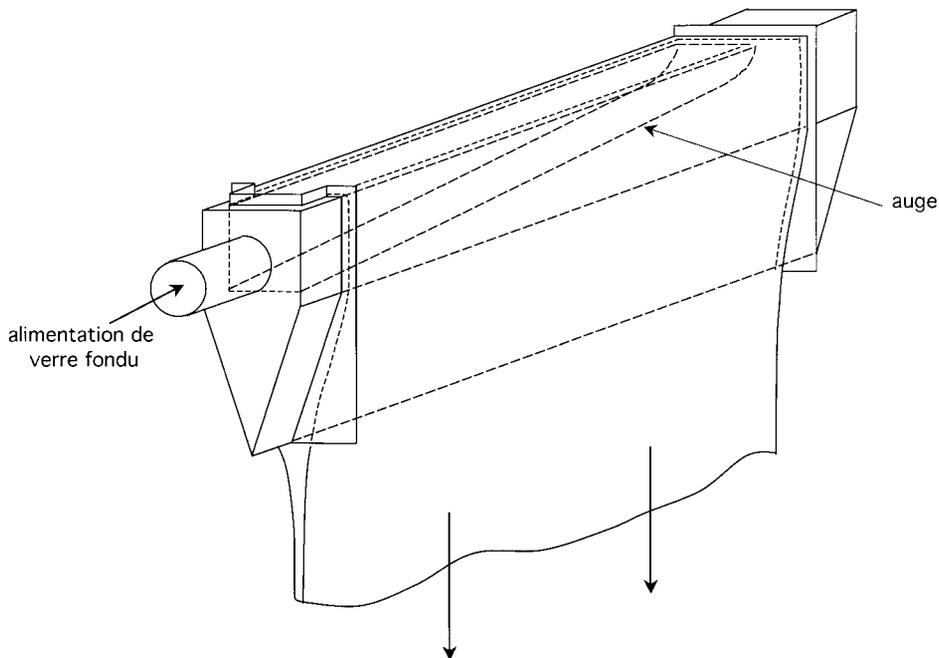


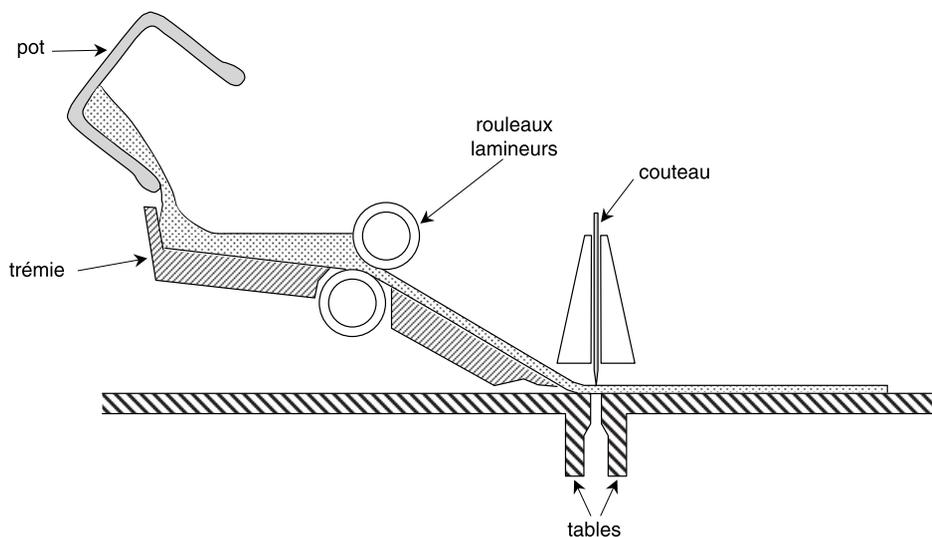
Fig. 7.20. Schéma du procédé d'étrépage vers le bas de Corning.

l'un de ses petits côtés du verre fondu sous pression. Le verre remplit toute l'auge et déborde le long des flancs. Comme la largeur du fond de l'auge se rétrécit vers le bas en forme de queue de poisson, les deux flux de verre qui coulent le long des flancs se rejoignent pour se fondre l'un dans l'autre, d'où le nom « *fusion draw* » qui a été donné au procédé. Le ruban résultant est étiré vers le bas (Fig. 7.20). Prévu au départ pour les vitrages automobile, ce procédé dut attendre, pour être utilisé, le développement des écrans d'affichage pour les ordinateurs car il permet d'obtenir du verre mince de bonne qualité.

### 3.5. Le verre à glace

Jusqu'au milieu du  $xx^e$  siècle, les feuilles de verre produites par les procédés de formage n'avaient pas la planéité suffisante pour être utilisées comme miroirs ou comme glaces de vitrines sans opération supplémentaire. Elles devaient être aplanies à la température ambiante par abrasion (doucissage). Ensuite un polissage leur donnait la transparence.

À partir de la coulée sur table (Sect. 1), une succession d'innovations ont fait évoluer le laminage du verre pour aboutir progressivement à un



**Fig. 7.21.** Schéma du procédé Bicheroux.

procédé mécanique entièrement continu. Une première étape fut franchie, juste avant la première guerre mondiale, par le procédé Bicheroux, mis au point à l'usine d'Herzogenrath de Saint-Gobain (Fig. 7.21). Le verre fondu dans un pot est déversé dans une trémie pivotante qui alimente deux rouleaux lamineurs en acier. En basculant, la trémie assure la régularité du débit de verre laminé. La feuille de verre ainsi obtenue a une épaisseur plus uniforme que par la coulée sur table. Cela facilite les opérations ultérieures de doucissage.

Avec le développement du four Siemens, on a pu envisager d'effectuer en continu la fusion, le laminage et la recuisson. La figure 7.22 montre la machine Boudin conçue par la compagnie de Saint-Gobain au cours de la décennie 1920–1930. Elle produisait un ruban ininterrompu à partir d'un four à bassin. Après laminage par deux rouleaux en acier refroidis à l'eau, le ruban traverse « l'étenderie » où il subit une recuisson avant la découpe. L'épaisseur du ruban est déterminée par l'espacement des rouleaux lamineurs et par la vitesse de rotation des rouleaux d'étenderie. Avec cette machine, on produit différentes qualités de verre plat. Lorsque la surface de l'un des rouleaux lamineurs (généralement le rouleau inférieur) est gravé, le dessin se reproduit sur le verre et on obtient du verre « imprimé ». Pour produire du verre « armé », on introduit un treillis en acier entre les rouleaux lamineurs (Fig. 7.23).

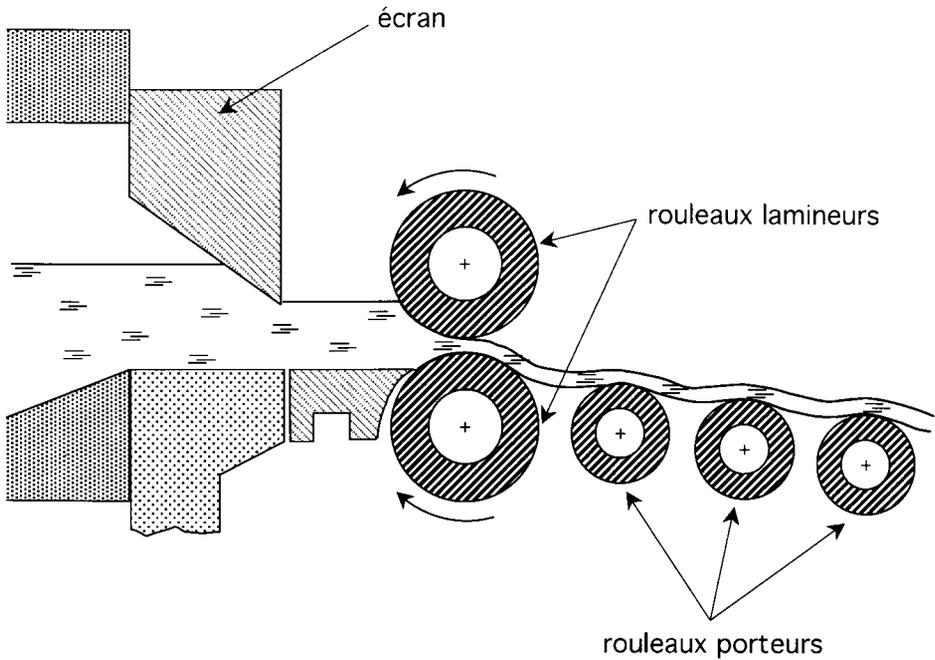


Fig. 7.22. Schéma de la machine Boudin pour la production de verre laminé.

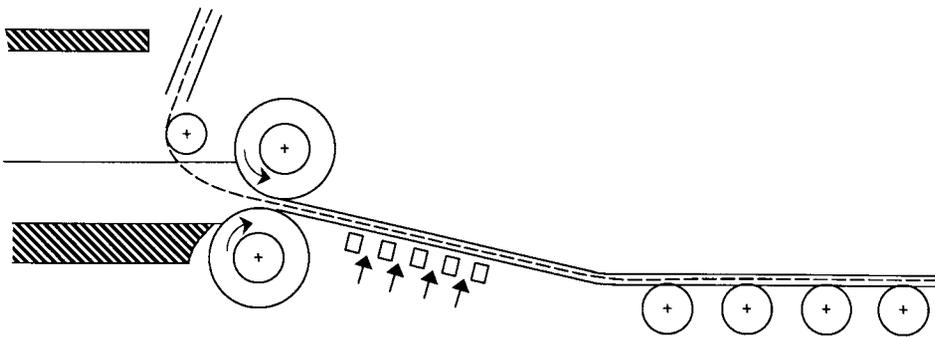


Fig. 7.23. Schéma du procédé de fabrication du verre armé.

Le ruban de verre laminé se prête bien, du fait de sa position horizontale, aux opérations de doucissage et de polissage en continu. En 1935, la société Pilkington met au point une ligne de fabrication (*twin grinding ruban*) où le verre laminé, après recuisson, subit simultanément sur ses deux faces l'opération de doucissage. Des meules de grand diamètre, situées en dessous et au-dessus du ruban usinent les deux faces au fur

et à mesure de l'avancée du verre. Pour abraser le verre on injecte un mélange de sable et d'eau. La granulométrie du sable utilisé est de plus en plus fine à mesure que le doucissage progresse. Ce procédé constitue un progrès considérable par rapport au doucissage discontinu mais le polissage se fait toujours, face après face, après la découpe en plateaux.

En 1955 Saint-Gobain parvient à rendre totalement automatique la fabrication mécanique en continu d'un ruban de glace polie avec le procédé « Jusant », qui comporte, à la suite du doucissage, une installation de polissage des deux faces du ruban. La ligne de fabrication, depuis la machine de laminage, en passant par l'étenderie, les machines de doucissage et enfin celles de polissage, s'étend sur 420 m. Le Jusant n'a été exploité, en Amérique et en Europe, que de 1955 à 1974, car il a été remplacé à cette époque par le procédé « float », ou « verre flotté ».

### 3.6. Le verre flotté

Le doucissage et le polissage mécaniques du ruban de verre en continu sont des opérations coûteuses, car elles consomment beaucoup de puissance et nécessitent de lourds investissements. Pour résoudre ces problèmes économiques, un verrier américain avait développé un procédé de polissage par attaque fluorhydrique mais qui ne fut pas exploité. À partir de 1950, Pilkington cherche à obtenir le « poli au feu » des deux surfaces du ruban en le faisant flotter sur un liquide après laminage. Le seul liquide pouvant soutenir le verre sans réagir avec lui et ayant une tension de vapeur suffisamment faible est l'étain fondu, en prenant la précaution de maintenir le bain dans une atmosphère d'azote hydrogéné, pour éviter son oxydation. Pilkington entreprend des essais de flottage sur étain du verre laminé (Fig. 7.24a). Ils s'avèrent infructueux, car l'action de la tension superficielle est insuffisante pour faire disparaître totalement le micro relief dû au laminage. En outre, le bain d'étain révèle en couleurs les impuretés superficielles en provenance des réfractaires et des rouleaux lamineurs. Enfin l'épaisseur de la feuille à la sortie du bain est toujours la même (6,8 mm), quel que soit l'écart entre les rouleaux lamineurs. De nouveaux essais sont alors engagés dans lesquels les rouleaux lamineurs sont remplacés par un déversoir (ou lèvres de coulée) constitué de pièces réfractaires assemblées (*spout lip*). Le débit de verre est régulé par une pièce verticale en réfractaire servant de registre (*front tweel*) (Fig. 7.24b). Ces essais s'avèrent très concluants mais il reste toutefois des défauts optiques sur la face inférieure, produits par les impuretés provenant des réfractaires de la lèvre de coulée. Après de nombreuses tentatives, on constate qu'avec un déversoir raccourci (Fig. 7.24c) qui ne touche pas l'étain, la couche de verre contaminé remonte vers la tête du bain puis, en rencontrant la face arrière de la cuve contenant l'étain, elle se divise en deux courants, chacun d'eux rejoignant les zones latérales de

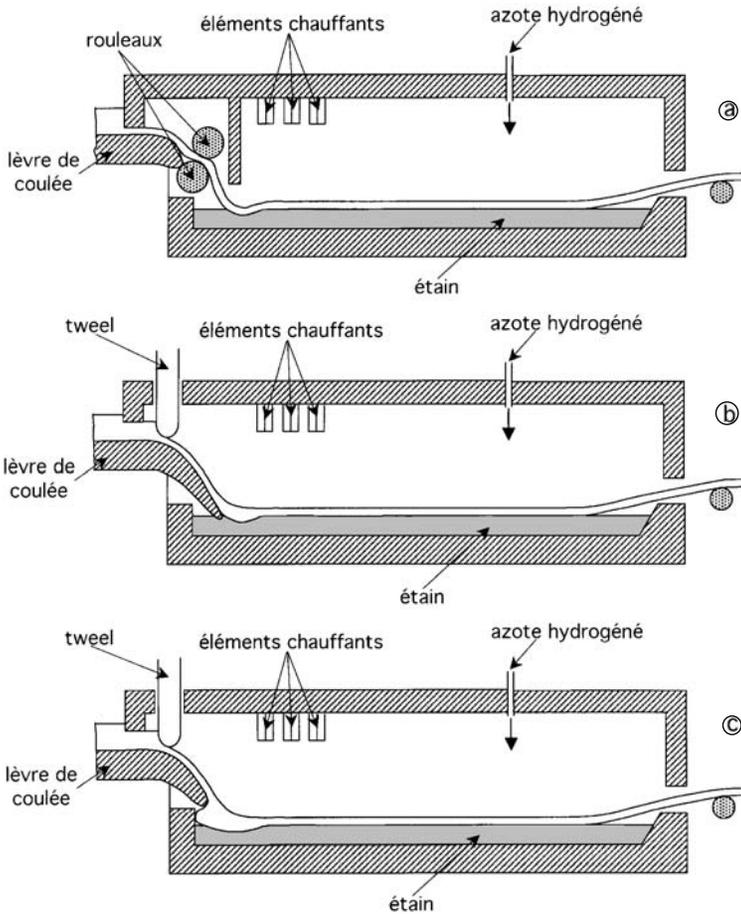


Fig. 7.24. Les étapes du développement du procédé float.

la feuille qui sont destinées à être découpées et éliminées. Le problème de la qualité des surfaces de la feuille se trouve ainsi résolu [216].

L'épaisseur d'équilibre de la feuille de verre flotté peut être déduite de l'équation traduisant l'égalité entre la force d'étalement due à la gravité et la force résultant des tensions de surface qui s'oppose à la force d'étalement (Fig. 7.25). On utilise une équation qui fut établie par Langmuir lorsqu'il étudiait en 1933 la formation des couches d'huile à la surface de l'eau [217] :

$$\frac{g e^2 \rho_v}{2} \left( 1 - \frac{\rho_v}{\rho_b} \right) = \gamma_{va} + \gamma_{vb} - \gamma_{ba} \quad (7.1)$$

Dans l'équation (7.1)  $g$  est l'accélération de la pesanteur,  $\rho_v$  et  $\rho_b$  les masses volumiques du verre et du bain,  $\gamma_{va}$  la tension de surface verre-atmosphère,

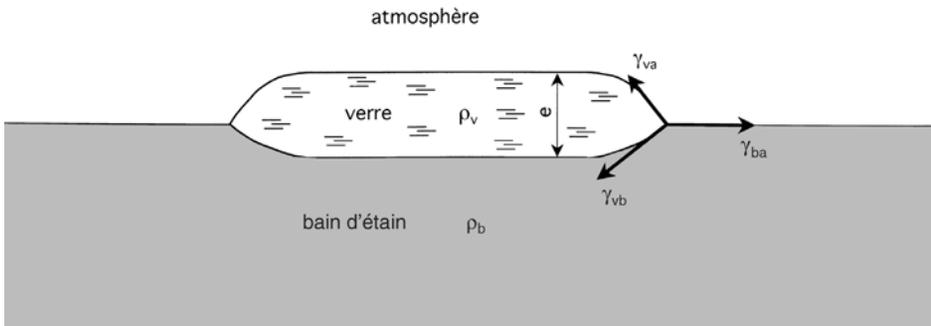


Fig. 7.25. Épaisseur d'équilibre d'une feuille de verre flotté.

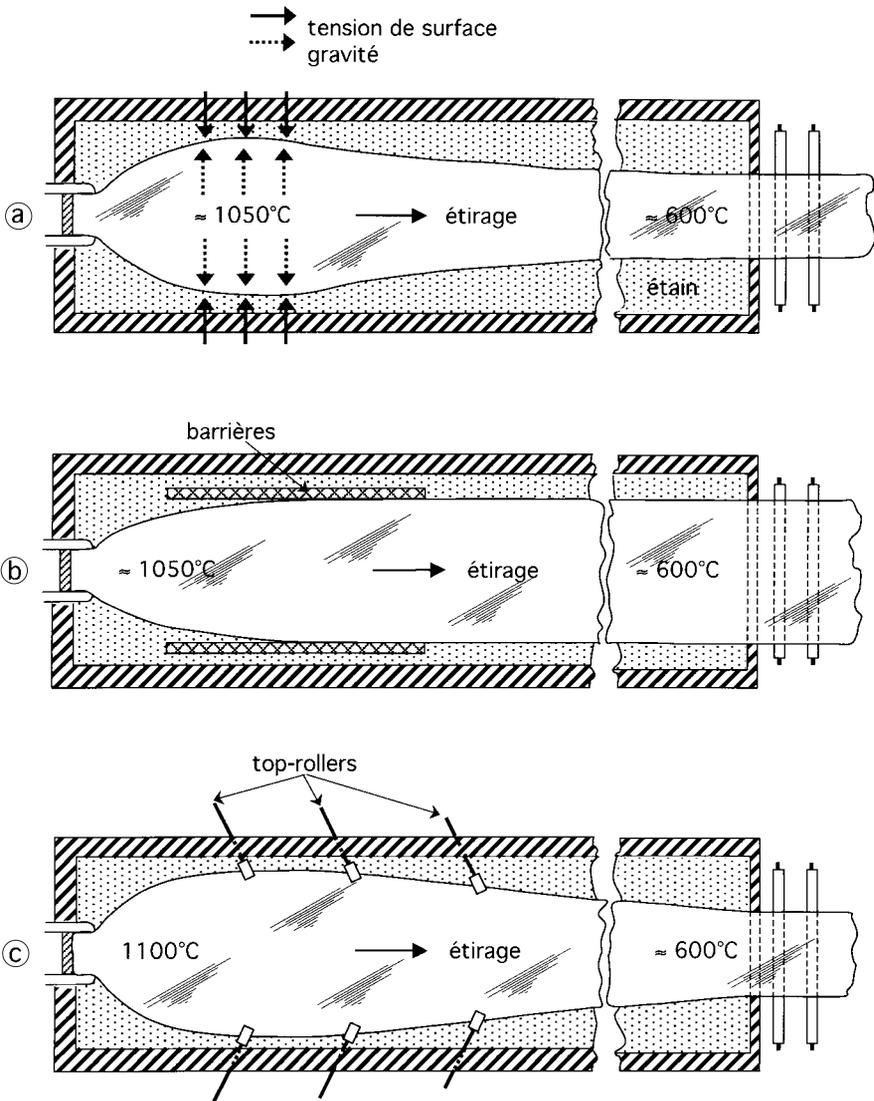
$\gamma_{vb}$  la tension de surface verre-bain,  $\gamma_{ba}$  la tension de surface bain-atmosphère et  $e$  est l'épaisseur d'équilibre de la feuille. Lorsque le bain est constitué d'étain fondu, on peut adopter les valeurs numériques suivantes :

$$\rho_b = 6500 \text{ kg.m}^{-3}, \rho_v = 2500 \text{ kg.m}^{-3}, \gamma_{ba} = \gamma_{vb} = 0,5 \text{ N.m}^{-1} \text{ et } \gamma_{va} = 0,35 \text{ N.m}^{-1}.$$

Lorsqu'on introduit ces valeurs dans l'équation (7.1), on trouve 6,8 mm pour l'épaisseur d'équilibre.

La température du verre sur le déversoir est d'environ 1050 °C. Elle s'abaisse progressivement vers l'aval. À 600 °C la viscosité de la feuille est assez élevée pour qu'elle soit relevée sans dommage et entraînée hors du bain par les rouleaux d'étenderie (Fig. 7.26a). Pour obtenir des épaisseurs plus grandes que l'épaisseur d'équilibre, on peut installer, à la surface du bain, des barrières en graphite, matériau réfractaire qui n'est pas mouillé par le verre. On limite ainsi l'étalement latéral de la feuille (Fig. 7.26b). Le problème de la fabrication du verre mince est plus difficile à traiter. Il est généralement résolu par l'utilisation de plusieurs paires de roues dentées en acier, refroidies à l'eau et animées d'un mouvement de rotation. Elles sont enfoncées dans le verre, près des bords du ruban. Leurs axes de rotation sont horizontaux mais font un angle avec la direction transversale du ruban ce qui tend à produire l'élargissement de la feuille et par conséquent son amincissement (Fig. 7.26c). Comme elles ne touchent que la surface supérieure du verre, on les nomme en anglais *top-rolls*. Leur mise en œuvre est maintenant bien maîtrisée ; elles sont universellement utilisées, même pour obtenir du verre épais.

Pour un débit de verre fixé et une largeur imposée de la feuille, son épaisseur est déterminée par la vitesse des rouleaux d'étenderie qui entraînent le rouleau à la sortie du bain. Dans l'étenderie où a lieu la recuisson, la température du ruban traverse l'intervalle de la transition vitreuse ; la vitesse de refroidissement est contrôlée de telle sorte que les



**Fig. 7.26.** Fabrication du verre flotté de diverses épaisseurs. (a) : Épaisseur d'équilibre (6,8 mm) ; (b) : Verre épais ; (c) : Verre mince.

contraintes thermiques soient assez faibles pour rendre possible la découpe du ruban. Les capacités journalières des lignes de production varient de 50 à 1000 tonnes par jour. Il est possible de fabriquer du verre flotté dans la gamme d'épaisseurs de 0,7 à 25 mm. La largeur de la feuille est le plus souvent de 3,60 m. Si la ligne produit 600 tonnes de verre par

jour, la vitesse du ruban est de  $12 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour l'épaisseur 4 mm. Pour obtenir des feuilles de planéité correcte, la température du verre qui alimente le bain float doit être contrôlée au degré près et le niveau de verre dans le canal doit être fixé à 0,1 mm près. Lorsque ces conditions sont satisfaites, le verre flotté, compte tenu de la modicité de son prix de revient, remplace avantageusement non seulement les anciens verres à glace mais aussi les verres à vitre, obtenus par étirage vertical.

### 3.7. Le bombage du verre plat

Les différents types de vitrages, que ce soit pour les moyens de transport, l'architecture ou les luminaires, doivent souvent être cylindriques ou sphériques plutôt que plans. Il a donc été nécessaire de développer des procédés de « bombage » du verre plat.

#### 3.7.1. Pare-brise d'automobiles

Le procédé de bombage le plus simple consiste à découper d'abord la feuille de verre selon le contour souhaité. On pose ensuite le verre dans un moule en métal ou en céramique saupoudré de talc pour éviter le collage. En chauffant le verre un peu au-delà de  $T_G$  on le laisse prendre la forme du moule sous l'influence des forces de gravité.

Pour réduire le temps de formage, on élève la température et on remplace le moule par un cadre métallique, le « squelette », qui a le profil final du bord du vitrage. La durée du séjour dans le four, chauffé électriquement, est déterminée par un capteur qui mesure la flèche prise par la feuille. C'est la technique qu'on applique pour les pare-brise d'automobiles. Comme il s'agit d'un vitrage feuilleté, les deux feuilles sont posées l'une sur l'autre, séparées seulement par un saupoudrage de kieselguhr (voir A.3). Dans le cas de formes complexes, le cadre métallique comporte des articulations et la cellule de chauffe a une voûte constituée de zones électriques alimentées séparément. Ceci permet de chauffer indépendamment les différentes zones du verre. Le temps de cycle du formage d'un pare-brise est de l'ordre de 20 min. Après formage, les feuilles de verre sont assemblées avec un intercalaire de polybutyral de vinyle, soit par calandrage sous pression soit par mise sous vide.

#### 3.7.2. Verre bombé trempé

Pour les vitrages d'automobiles autres que le pare-brise, le verre doit être bombé et trempé. Cette obligation de combiner la mise en forme et le refroidissement rapide s'est plutôt avérée comme un avantage. La première invention concernant cette combinaison est due à Achille Verlay, ingénieur

de Saint-Gobain qui dirigeait en 1938 la ligne de trempe industrielle de Chantereine près de Compiègne. Observant que les ouvriers de l'usine parvenaient couramment à redresser les feuilles de verre chaud à l'aide de tasseaux de bois, il imagina un procédé où l'on effectue avec les formes de bombage, un pressage rapide de la feuille de verre, accrochée verticalement par des pinces et préalablement chauffée dans un four électrique à 680 °C environ. Après le bombage la feuille passe entre les caissons de soufflage dont la forme est assortie au modèle à fabriquer. Ce procédé permet un bombage profond et à double courbure, mais il est pénalisé par les marques laissées par les pinces et il tend actuellement à être remplacé par des procédés où les verres, horizontaux, sont préchauffés dans un four tunnel à rouleaux de silice. Le dispositif de bombage est plus ou moins complexe selon les caractéristiques de la forme à obtenir.

Les glaces latérales des véhicules sont le plus souvent des verres simplement cylindriques. Pour leur bombage on fait suivre les rouleaux du four de préchauffage soit par des guidons dont l'inclinaison variable permet d'obtenir la courbure souhaitée (bombage longitudinal), soit par un jeu de rouleaux cylindriques dont les paliers sont disposées le long d'un arc ayant la courbure à réaliser (bombage transversal). Le verre est ensuite refroidi rapidement par un soufflage d'air ventilé.

Pour des formes ayant une double courbure comme dans le cas des lunettes arrière, on dispose à la sortie du four tunnel une station de bombage comportant un squelette. Le positionnement du verre sur le squelette et le formage mettent en œuvre, selon les procédés, diverses techniques, notamment l'aspiration et le soufflage.

### 3.8. Le verre plat et les couches minces

Le verre plat est devenu un produit de grande diffusion surtout depuis le développement du verre flotté. On le considère souvent comme un simple support pour des couches minces apportant au vitrage les caractéristiques recherchées.

La première couche utilisée fut au <sup>xiv</sup><sup>e</sup> siècle l'amalgame d'étain et de plomb qui transforme la feuille de verre en miroir en rendant sa surface arrière réfléchissante. À partir de la seconde moitié du <sup>xix</sup><sup>e</sup> siècle, la couche réfléchissante était constituée d'argent déposé chimiquement puis, plus tard, d'aluminium qui s'oxyde beaucoup moins rapidement. Généralement la couche d'aluminium est recouverte par le « tain », couche de cuivre ou de plomb qui protège l'aluminium et rend le miroir complètement opaque.

Dans le cas des miroirs de grande qualité optique comme ceux du « *Very Large Telescope* » (VLT), c'est la surface avant du verre qui est rendue

**Tableau 7.1.** *transmission thermique à travers différents types de vitrages. Les nombres caractérisant les doubles vitrages sont les épaisseurs en mm de leurs éléments : verre extérieur – lame d'air – verre intérieur.*

Type de vitrage	$K$ ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
Vitrage monolithique 6 mm	5,7
Double vitrage 6 – 12 – 6	2,8
Double vitrage 6 – 14 – 4 avec une couche peu émissive	1,2

réfléchissante par un film d'aluminium obtenu par pulvérisation cathodique avec magnétron.

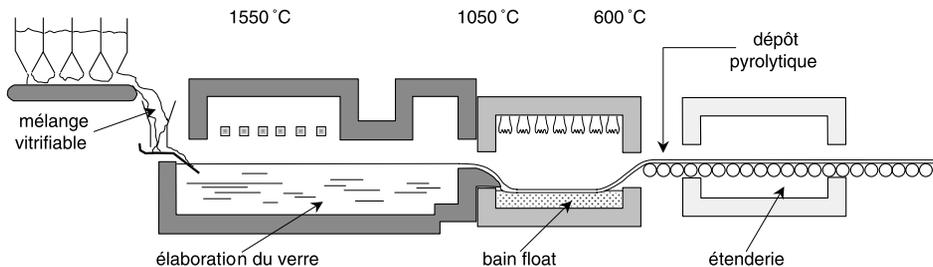
Lorsqu'une feuille de verre sert de vitrage, on peut juger excessif à l'intérieur des locaux l'échauffement estival qui résulte de sa transparence au rayonnement solaire. L'utilisation d'un verre absorbant est une solution imparfaite, car une partie importante (26 %) de l'énergie absorbée par le vitrage est apportée à l'intérieur de l'habitat par les différents types d'échange thermique. Il est préférable de réduire la transmission énergétique du rayonnement par le dépôt de diverses couches réfléchissantes. Toutefois, comme le rayonnement visible représente 42 % de l'énergie totale rayonnée par le soleil, la présence de couches réfléchissantes affecte nécessairement la transmission lumineuse.

En hiver au contraire, bien que le verre absorbe le rayonnement thermique émis à l'intérieur du local, le vitrage constitue une source de perte thermique à cause de la convection de l'air atmosphérique et du rayonnement émis par sa surface extérieure. On réduit sensiblement les pertes par convection en utilisant un double vitrage qui enferme entre deux glaces une lame immobile d'air déshydraté ou d'argon. Toutefois la feuille intérieure du double vitrage se refroidit par le rayonnement vers l'extérieur. On diminue fortement ce phénomène en déposant sur la surface extérieure du vitrage intérieur une couche faiblement émissive. Le même effet peut être obtenu si la couche peu émissive est déposée sur la face intérieure du verre extérieur puisque alors le rayonnement du verre interne est renvoyé dans le local.

Le transfert thermique à travers une paroi est habituellement évalué par le coefficient  $K$  qui représente le flux de chaleur pour une différence de température de 1 °C entre l'intérieur et l'extérieur du local. Le tableau 7.II indique les valeurs courantes de  $K$  pour trois catégories de vitrages.

### 3.8.1. Procédés utilisés

Pour déposer industriellement des couches minces sur des surfaces à l'échelle des grands vitrages modernes, deux catégories de procédés sont

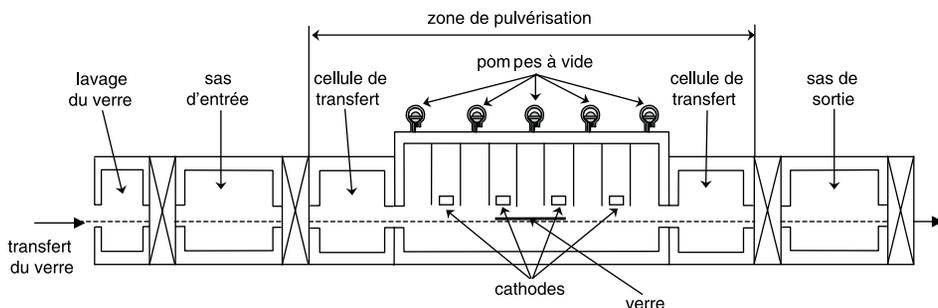


**Fig. 7.27.** Schéma d'une ligne de production de verre plat avec un dépôt pyrolytique.

appliqués : les dépôts sur la ligne float, qui sont effectués par voie pyrolytique, et les dépôts hors ligne qui sont produits sous vide par pulvérisation cathodique.

Pour obtenir les dépôts sur ligne, des composés précurseurs soit gazeux, soit liquides, soit en poudre sont projetés sur la surface supérieure chaude du ruban de verre. La zone de dépôt se situe soit en tête de l'étenderie soit dans l'atmosphère réductrice du bain float (Fig. 7.27). Au cours de la projection, des réactions chimiques (oxydation et/ou décomposition) se produisent dans l'atmosphère et les produits de ces réactions se déposent molécule par molécule sur la surface du verre en formant le film. Puisque la longueur du ruban disponible sur la ligne, pour la mise en œuvre de ces procédés, est limitée (moins d'un mètre), la durée du traitement ne peut guère excéder une seconde. Les substances déposables sous forme d'un film d'épaisseur suffisante ( $\approx 100$  nm) dans ces conditions sont peu nombreuses. En outre la qualité optique des couches obtenues n'est pas toujours optimale. En revanche elles ont l'avantage d'être peu chères et, comme elles sont obtenues à haute température, elles sont très résistantes à l'abrasion et supportent sans dommage le bombage. Leur domaine d'application est le vitrage pour l'architecture.

Dans le cas des dépôts hors ligne, la simple évaporation sous vide, primitivement employée, est maintenant remplacée par des procédés de pulvérisation cathodique mettant en œuvre des magnétons. La couche mince sur le verre est formée par la matière éjectée par l'impact d'ions lourds sur une cible située à proximité. La complexité du procédé ne serait pas compatible avec un traitement sur ligne et il est effectué sur des feuilles de verre préalablement découpées (Fig. 7.28). C'est une technique plus coûteuse que la pyrolyse sur ligne mais en revanche, elle permet le dépôt de couches multiples de grandes variétés de métaux, d'oxydes et de nitrures. On obtient ainsi des revêtements très performants mais qui ne sont généralement pas assez résistants pour recouvrir les surfaces externes des vitrages ou pour être bombés.



**Fig. 7.28.** Schéma d'une installation pour le dépôt de couches minces sur des feuilles de verre par pulvérisation cathodique.

### 3.8.2. Les différentes sortes de couches déposées

Par pyrolyse de solutions de composés organiques de métaux comme Ti, Fe, Cr et Co, on obtient des couches d'oxydes qui, d'une part réfléchissent le rayonnement solaire et, d'autre part, donnent de la couleur au vitrage en absorbant certaines parties du spectre visible. Toujours pour la protection solaire, on dépose des couches de métaux précieux, notamment de l'argent, par des techniques sous vide.

Les premières couches minces faiblement émissives furent réalisées par pyrolyse d'un composé organique d'étain, par exemple dichlorure de diméthyl étain ( $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ). Elles étaient constituées de  $\text{SnO}_2$  dopé au fluor. Pour réduire le plus possible l'émissivité on cherche à augmenter l'épaisseur de la couche en évitant tout effet chromatique. On y parvient en associant à cette couche une couche interférentielle de  $\text{SiOC}$  obtenue aussi par pyrolyse sur le bain flotté. Une autre famille de vitrages peu émissifs a été développée récemment en déposant sous vide deux couches minces d'argent séparées par une couche diélectrique.

D'autres fonctions sont remplies par des vitrages grâce aux couches minces. Le chauffage assurant le dégivrage des pare-brise des avions s'effectue par une couche conductrice de l'électricité en  $\text{SnO}_2$  dopé au fluor. De la même manière que la couche peu émissive évoquée précédemment elle est déposée par pyrolyse. Puisque les bords latéraux du pare-brise le long desquels sont déposées les électrodes d'alimentation ne sont pas parallèles, il est nécessaire que la couche, pour assurer un effet Joule uniforme sur la surface du vitrage, ait une épaisseur non constante. Cela donne lieu à des franges d'interférence souvent visibles de l'extérieur de l'avion. Actuellement on parvient mieux à résoudre ce problème d'aspect en déposant de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par des techniques à

magnétron. Les locomotives ont également des pare-brise chauffants dont l'élément conducteur est souvent une couche d'or qui assure en même temps une protection solaire.

La réflexion produite par les surfaces naturelles du verre peut être gênante pour certaines conditions d'éclairage comme par exemple dans les salles d'exposition. Pour réduire cet effet, on commença par déposer des couches minces par un procédé sol-gel, mais actuellement, les grands vitrages anti-reflets sont produits sur les lignes à magnétrons. Le procédé consiste à réaliser sur les deux surfaces de la feuille un empilement de quatre couches interférentielles : deux de bas indice en  $\text{SiO}_2$  et deux d'indice élevé en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Depuis 2001 un nouveau type de produit a vu le jour : « le verre autonettoyant ». Il est obtenu par un dépôt pyrolytique de  $\text{TiO}_2$  sur une feuille de verre. La forme anatase de  $\text{TiO}_2$  est un semi conducteur dont la largeur de la bande interdite est de 3,2 eV. Un rayonnement d'énergie égale ou supérieure à 3,2 eV est absorbé par  $\text{TiO}_2$  en y créant des paires d'électrons et de trous. On a suggéré que ces défauts, en présence d'eau et d'oxygène, amènent à la formation de radicaux qui provoquent des réactions d'oxydation des molécules organiques éventuellement présentes à la surface du verre [218]. En plus de ce phénomène de photocatalyse, il semble que l'énergie des photons UV favorise l'adsorption d'eau à la surface du cristal la rendant superhydrophile [218]. L'angle de contact de l'eau sur la surface de  $\text{TiO}_2$  ne dépasse pas quelques degrés tant que le rayonnement UV est maintenu.

Les effets photocatalytique et hydrophile évoqués ci-dessus se manifestent sur un vitrage exposé au rayonnement solaire [219]. L'« autonettoyage » est réalisé grâce à un drainage des particules polluantes par la pluie qui forme un film continu sur le verre et par un séchage homogène qui évite la concentration de poussières sous forme de taches inesthétiques. Les applications concernent les vitrages des bâtiments (verre Bioclean de Saint-Gobain).

On peut, en revanche, rendre la surface du verre non mouillable par le revêtement d'un composé organique fluoré transparent (verre Aquacontrol de Saint-Gobain). Sur une vitre verticale, l'eau de pluie ruisselle alors et s'évacue facilement sous l'effet de la pesanteur. Ce procédé est appliqué pour des glaces latérales d'automobile et des cabines de douches.

Par électrochromisme on peut faire varier la transparence d'un vitrage à volonté [98]. On exploite la propriété de certaines substances, capables d'absorber réversiblement des électrons et des ions  $\text{M}^+$  (protons ou alcalins). Le matériau électrochrome le plus connu est  $\text{WO}_3$ , pour lequel le mécanisme d'insertion et de désinsertion ionique répond à l'équation :



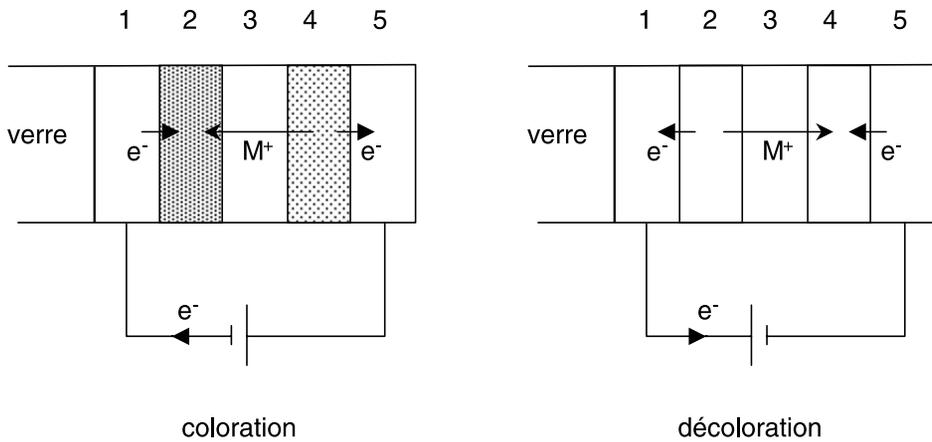


Fig. 7.29. Schéma de fonctionnement d'un vitrage électrochrome.

$\text{WO}_3$  se colore en bleu quand il y a eu insertion ionique. La quantité  $x$  d'électrons ou d'ions impose le niveau de coloration. Sur la feuille de verre dont on veut commander la transparence, on dépose successivement 5 couches (Fig. 7.29) :

1. Une électrode transparente, par exemple l'oxyde d'indium dopé à l'étain ;
2. Une substance électrochrome, par exemple l'oxyde de tungstène ;
3. Un matériau électrolyte, conducteur ionique mais isolant aux électrons ;
4. Une autre substance électrochrome dont le mécanisme de coloration est complémentaire de celui de la couche 2, par exemple l'oxyde de nickel ;
5. Une électrode transparente semblable à la couche 1.

L'application d'une différence de potentiel continue de l'ordre du volt entraîne le mouvement des ions dans l'empilement des cinq couches (Fig. 7.29). Lorsque les ions sont insérés dans l'oxyde de tungstène, simultanément la couche d'oxyde de nickel s'appauvrit en ions et les deux couches se colorent. L'application d'une tension électrique opposée provoque le mouvement inverse des ions qui s'accompagne de la décoloration des deux matériaux.

Les vitrages électrochromes ont des applications dans le domaine automobile (rétroviseurs non éblouissants et toits de voitures). Leur emploi dans le bâtiment en orientation sud peut permettre la suppression de la climatisation.

## 4. Les fibres de verre

Depuis l'Antiquité on sait produire des baguettes de verre par étirage de verre fondu. Pour décorer les premiers flacons, les Égyptiens utilisaient ces tiges encore chaudes qu'ils enroulaient sur un noyau d'argile. Dans l'Empire romain, on tronçonnait des tiges de verre de couleurs différentes et on assemblait les morceaux dans un moule selon un motif choisi. Le chauffage du moule provoquait le frittage des morceaux. On obtenait ainsi des récipients en verre « mosaïqué ».

La facilité avec laquelle on obtient des tiges ou des fibres de verre provient d'une part de la tension superficielle et d'autre part de la grande augmentation de la viscosité du verre fondu lorsqu'il se refroidit. Plus on étire rapidement le verre, plus la fibre obtenue est fine.

Les procédés de fibrage industriel se distinguent entre eux principalement par la manière d'exercer la force d'étréage.

### 4.1. Le fibrage mécanique

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, E.D. Libbey produisait à Toledo, dans l'Ohio, des fibres en ramollissant l'extrémité de baguettes de verre avec un brûleur et en les étirant à l'aide d'un bobinoir. À la Columbian Exhibition en 1893, il exposa une robe, des cravates et des abat-jour de fibres de verre tissées. Cette technique fut perfectionnée à Hambourg par Gossler en 1920 puis abandonnée. Elle connaît actuellement une renaissance dans le domaine des fibres optiques de silice (Sect. 4.4). Lorsque la « préforme » de silice est réalisée, elle est installée en haut d'une tour. Son extrémité inférieure est introduite dans un four à 2000 °C. Le filament de verre qui s'en détache est alors fixé sur un enrouleur pour obtenir une fibre continue (Fig. 7.30).

À partir de 1938 la compagnie Owens-Corning-Fiber Glass commença à produire des fibres de verre en étirant à l'aide de bobinoirs des filaments issus d'une filière. Ce procédé, appelé Silionne, est à la base du développement très important de la production industrielle des fibres de verre pour le renforcement des polymères, pour la réalisation de supports de circuits imprimés et pour les tissus de décoration incombustibles.

Dans les installations actuelles qui utilisent le procédé Silionne, l'élément le plus important est la filière en platine qu'on fixe sous le canal d'alimentation par où arrive le verre fondu (Fig. 7.31). Le fond de la filière est percé de tétons dont le diamètre d'ouverture est de 1 à 2,5 mm. Une filière peut comporter de 200 à 8000 tétons. Elle est chauffée par effet Joule. Un filet de verre est extrudé de chaque téton sous l'action de la pression hydrostatique et chacun de ces filets est étiré par le bobinoir.

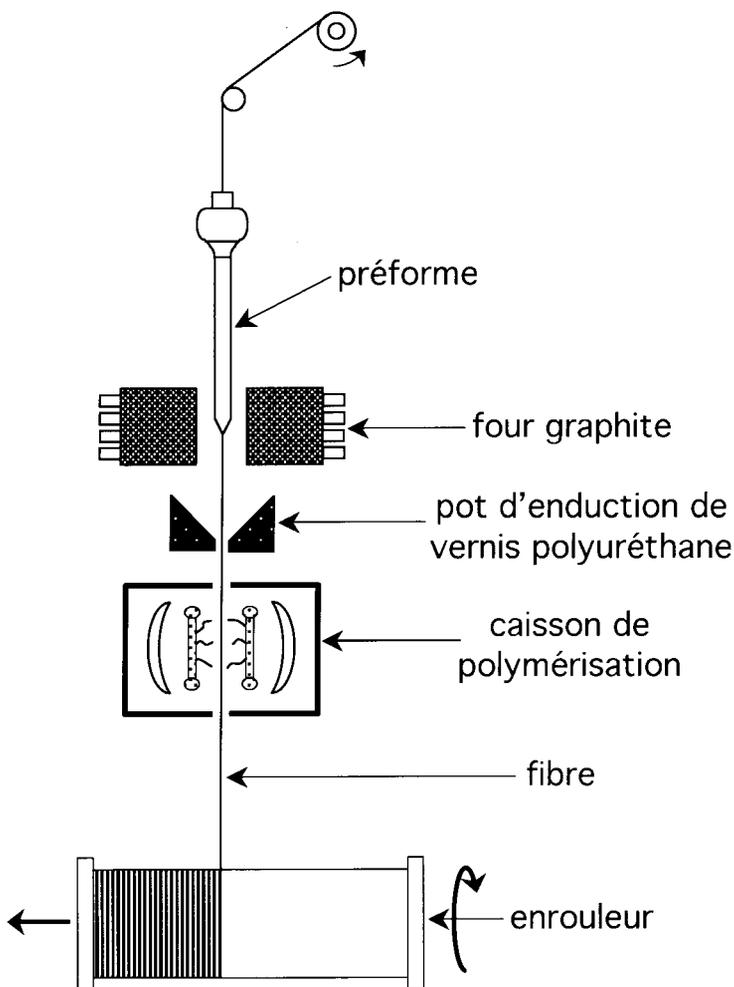


Fig. 7.30. Fibrage à partir d'une préforme.

C'est la vitesse d'étirage qui fixe le diamètre du filament. Pratiquement la vitesse d'étirage varie entre 10 et 50  $\text{m.s}^{-1}$ . Les diamètres obtenus sont compris entre 5 et 25  $\mu\text{m}$ . Avant d'atteindre le bobinoir, les filaments sont rassemblés pour former un fil. Un fil est constitué de 100 à 2000 filaments. Sa masse linéique varie de 2,5 à 4800  $\text{tex}^{(3)}$ . Le débit par trou est d'environ 1 kg par jour.

(3) Unité de titre des fibres textiles égale à 1  $\text{g.km}^{-1}$ .

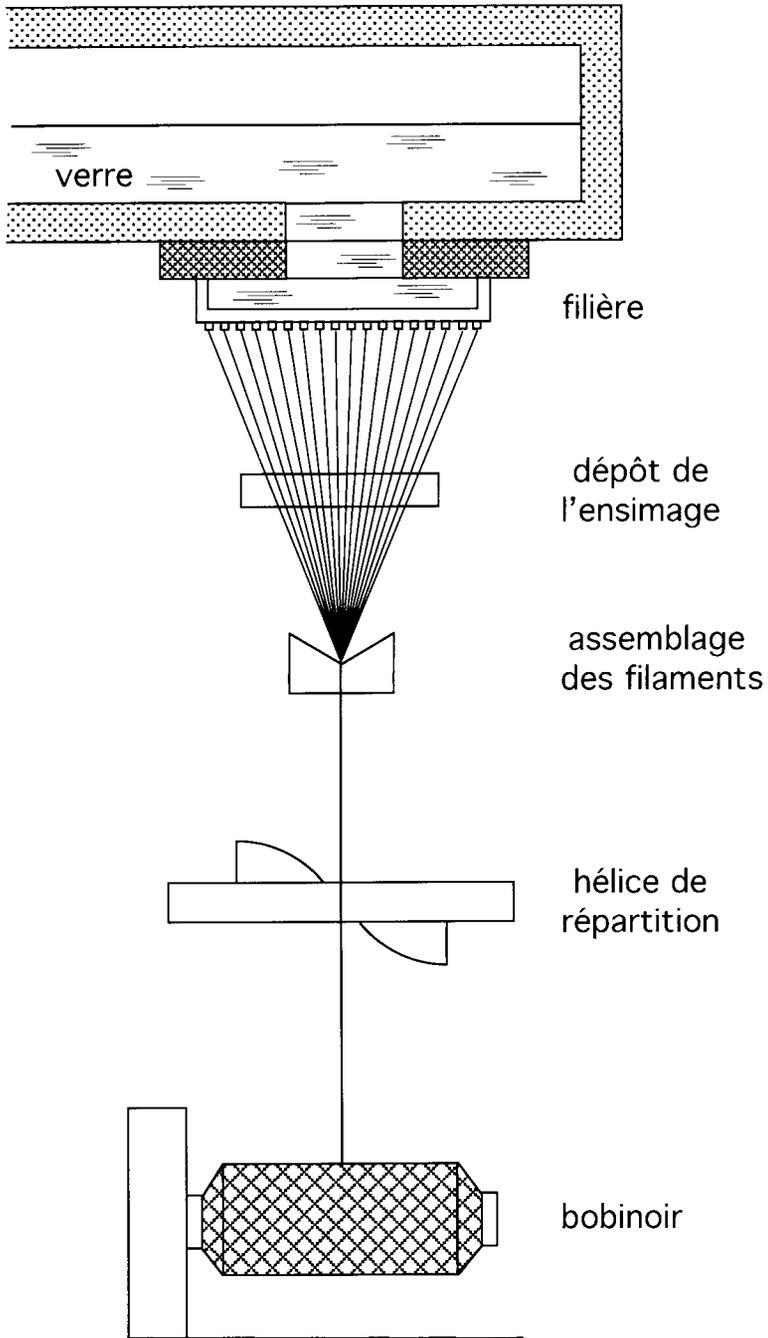


Fig. 7.31. Fabrication des fibres de renforcement par le procédé Sillion.

Pour éviter que les filaments ne soient endommagés par abrasion mutuelle, ils sont revêtus avant leur réunion, d'une dispersion aqueuse de composés organiques qui lubrifie leur surface et facilite la liaison ultérieure du verre avec la résine à renforcer. Cette opération se nomme l'ensimage (Chap. 2, Sect. 5.2). Le produit est conditionné en « gâteaux » : rouleaux de fil destinés à être ultérieurement dévidés et coupés. Une hélice, située au-dessus du bobinoir, assure la répartition convenable du fil le long de l'axe du gâteau.

La température de la filière est comprise entre 1150 et 1300 °C. Au fur et à mesure de son utilisation, sa paroi inférieure se déforme et peut alors entraîner des casses de filaments trop nombreuses. Il faut alors la changer. La durée de vie moyenne d'une filière est de l'ordre de un an.

## 4.2. L'étirage par frottement gazeux

Des jets concentrés de vapeur ou de gaz permettent d'étirer un filet de verre par l'action des forces de frottement. Naturellement pour que cet étirage soit effectif, la viscosité du verre doit être suffisamment basse. Par conséquent pour de nombreuses compositions verrières, il est nécessaire que le gaz soit très chaud afin de porter et/ou de maintenir le verre à haute température.

### 4.2.1. L'étirage à la flamme

À la fin de la seconde guerre mondiale, la société Owens-Corning-Fiber Glass développa le procédé Aerocor qui consistait à produire d'abord des baguettes de 1 mm de diamètre environ par étirage vertical à partir d'une filière. Les baguettes sont lentement poussées dans un jet horizontal de gaz chaud émanant d'un brûleur à combustion interne. Quand il pénètre dans la flamme, le verre de l'extrémité des baguettes est fondu et étiré par le gaz. Il se forme un flot de filaments de laine fine sur lequel on projette un aérosol contenant un liant destiné à apporter de la résilience au tapis de fibres (mat). Celui-ci se dépose sur une courroie transporteuse qui l'achemine dans un four où le liant est polymérisé (Fig. 7.32).

Ce procédé a l'avantage de produire des fibres d'une grande finesse mais consomme beaucoup d'énergie. La première application importante de la laine de verre ainsi produite concernait l'isolation thermique des avions.

### 4.2.2. L'étirage à la vapeur

À partir de 1935 l'Ohio Insulation Company, qui était implantée à Toledo, développa un procédé d'étirage d'un filet de verre fondu par un jet de vapeur sous haute pression orienté dans le même sens que le filet. Suivant

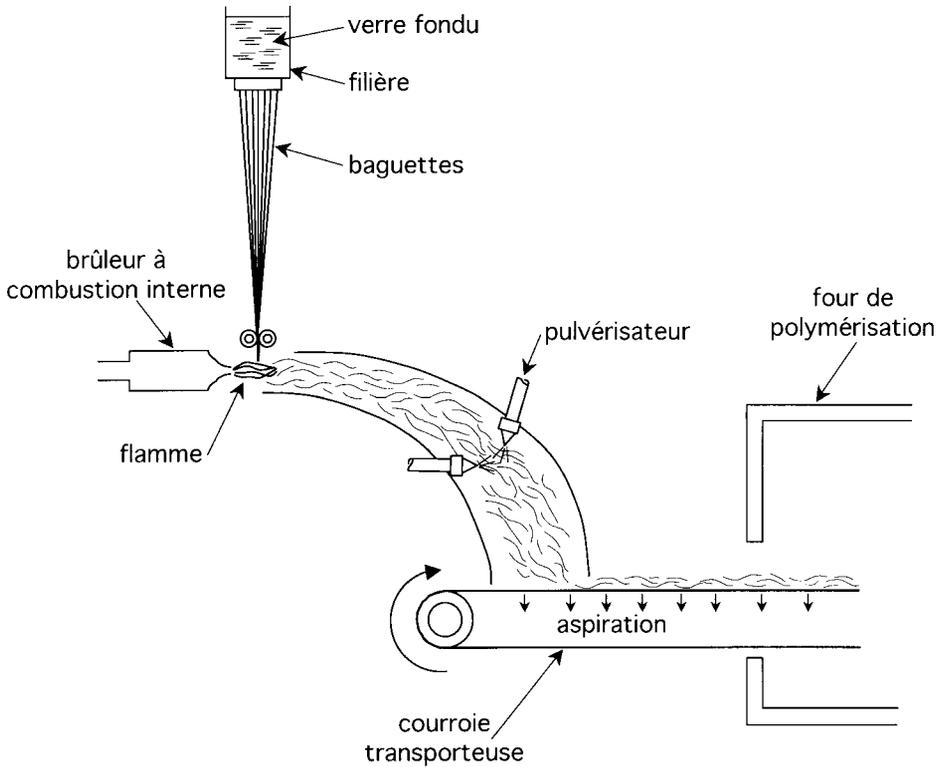


Fig. 7.32. Production de laine de verre par étirage à la flamme.

les conditions d'exploitation ce procédé permet de produire des fibres plus ou moins longues. La figure 7.33 montre le schéma du dispositif pour produire un voile de fibres de verre qui est un textile non tissé, servant notamment à renforcer l'asphalte utilisé dans le bâtiment pour réaliser des bardeaux (*shingles*).

### 4.3. L'étirage centrifuge

Les procédés de fibrage par lesquels on associe les étirages par centrifugation et par frottement gazeux se sont imposés dans l'industrie.

#### 4.3.1. Le fibrage sur roues

En 1955 la société Johns-Manville mit au point un procédé de fibrage sur disques convenant aux fontes très peu visqueuses de basalte ou de laitier.

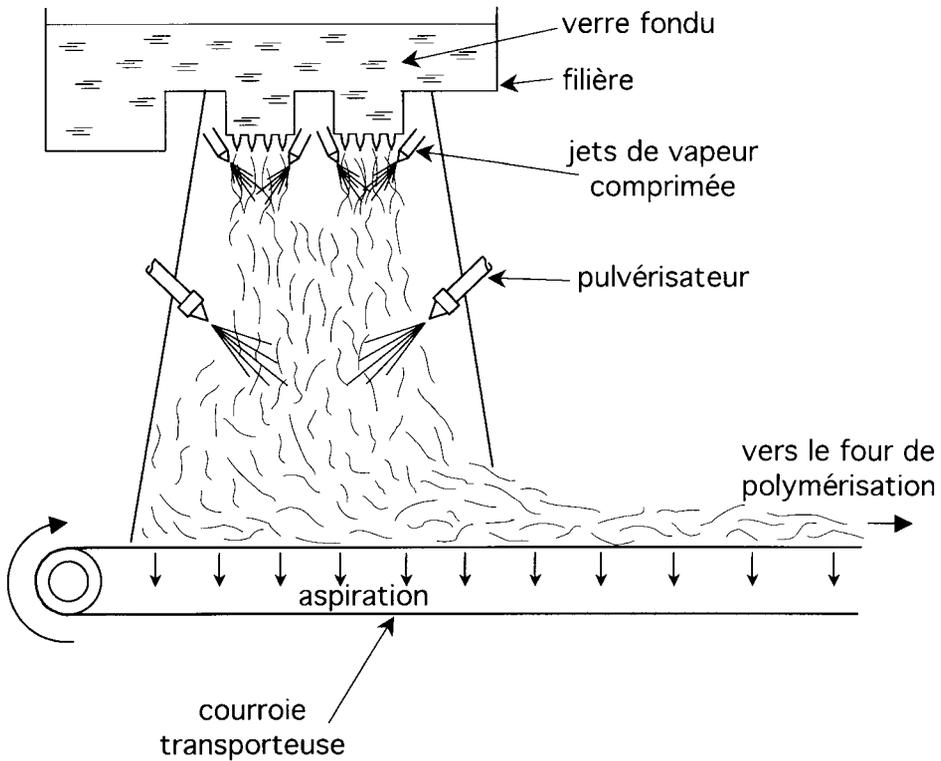
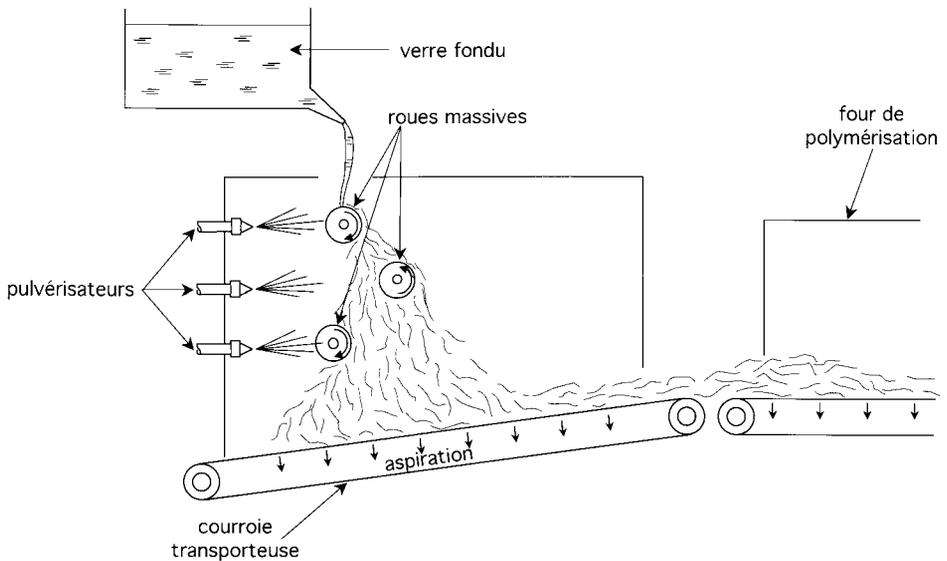


Fig. 7.33. Production de laine de verre par étirage à la vapeur.

La fusion est le plus souvent réalisée dans un cubilot, sorte de haut fourneau de petite taille (cupola). On laisse tomber un filet de liquide de viscosité 3 à 10 Pa.s sur la périphérie d'un disque métallique massif tournant à grande vitesse autour d'un axe horizontal. Les gouttes de verre projetées tombent sur un autre disque tournant autour d'un axe parallèle mais en sens opposé, puis sur un troisième tournant dans le même sens que le premier. Les projections issues du troisième disque sont constituées de fibres et de gouttelettes. Ces dernières sont éliminées par l'aspiration qu'on applique sous le tapis transporteur du mat (Fig. 7.34).

#### 4.3.2. Le procédé TEL

Dans le procédé Hager qui date de 1931 un filet de verre fondu tombe au centre d'une plaque circulaire réfractaire tournant à grande vitesse et dont le bord porte des gorges radiales. Des jets de verre sont éjectés des



**Fig. 7.34.** Production de laine de verre par fibrage sur roues.

gorges par la force centrifuge et l'étirage est produit par le frottement entre ces jets animés de grande vitesse et l'air environnant.

À partir de 1957 la compagnie de Saint-Gobain, par une suite de transformations importantes du procédé Hager, a abouti au procédé TEL qui assure actuellement la plus grande partie de la production mondiale de fibres pour l'isolation. La figure 7.35 montre les principaux éléments du dispositif utilisé dans le procédé TEL.

La pièce principale est « l'assiette », centrifugeuse en acier réfractaire Ni-Cr qui tourne à environ  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$ . Le mouvement de rotation de l'assiette est commandé par un arbre creux vertical situé au-dessus de celle-ci. Le filet de verre fondu, émanant d'une filière tombe librement le long de l'axe de l'arbre et est reçu par un panier dont les flancs verticaux sont percés de gros trous. À partir de ce panier solidaire de l'arbre, le verre est projeté par la force centrifuge vers l'intérieur de la bande périphérique de l'assiette. Celle-ci est légèrement inclinée par rapport à la verticale et est percée de dizaines de milliers de petits trous de diamètre environ 1 mm. Un filament de verre est éjecté de chacun de ces trous par la force centrifuge.

L'autre élément important est le brûleur annulaire à combustion interne, situé au-dessus de l'assiette. Il émet un rideau cylindrique vertical de gaz chaud qui entoure l'assiette et détourne vers le bas en les étirant les filets de verre. Il est piquant de préciser que cette pièce essentielle fut

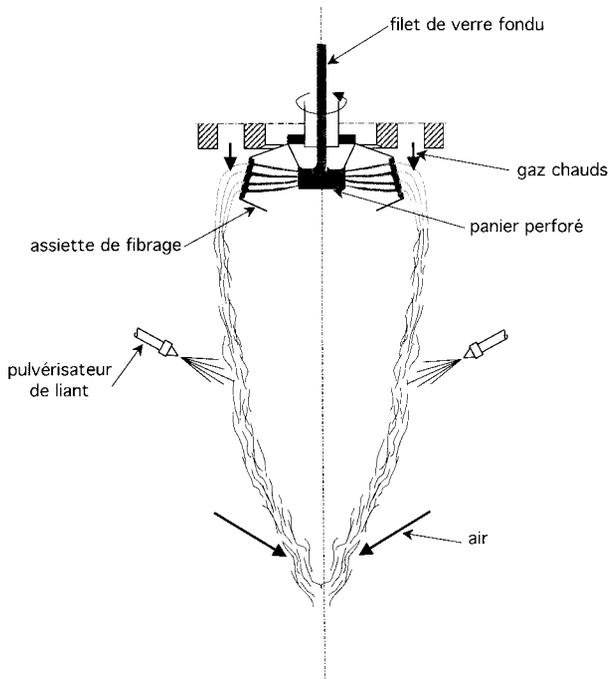


Fig. 7.35. Production de laine de verre par le procédé TEL de fibrage rotatif (Saint-Gobain).

conçue peu de temps après que deux des membres de l'équipe de Saint-Gobain chargée du développement du procédé aient attentivement observé la chambre de combustion d'une fusée de l'armée allemande qui était exposée à Paris, après la Libération

Pour donner de la résilience au mat, une solution formophénolique est pulvérisée sur les fibres pendant leur chute vers le tapis qui transporte le mat dans un four où a lieu la polymérisation de la solution.

#### 4.4. Les fibres optiques

Une simple fibre de verre ordinaire est un guide pour la lumière naturelle car les rayons qui pénètrent dans le cylindre par une extrémité cheminent à l'intérieur de celui-ci en y restant confinés, pourvu que l'angle qu'ils font avec les parois soit supérieur à l'angle limite de réflexion totale. Toutefois, au bout d'un dizaine de centimètres, on constate que la lumière guidée a subi une forte atténuation. Son énergie est en effet absorbée et diffusée dans la masse du verre mais également sur la surface de la fibre par suite de la contamination et des abrasions qu'elle a subies. Une fibre optique

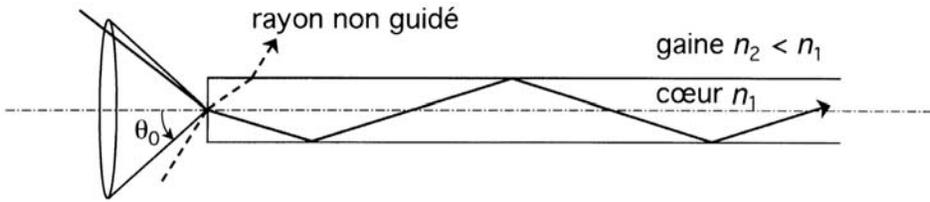


Fig. 7.36. Guidage de la lumière dans une fibre optique.

est conçue pour réduire le plus possible ces causes d'atténuation. Elle est constituée de deux verres différents : un verre de cœur d'indice  $n_1$  et un verre de gaine d'indice  $n_2 < n_1$ . Sur la figure 7.36 on a représenté le cône de demi-angle  $\theta_0$  des rayons qui peuvent être guidés à l'intérieur de la fibre. On appelle « ouverture numérique » de la fibre la quantité

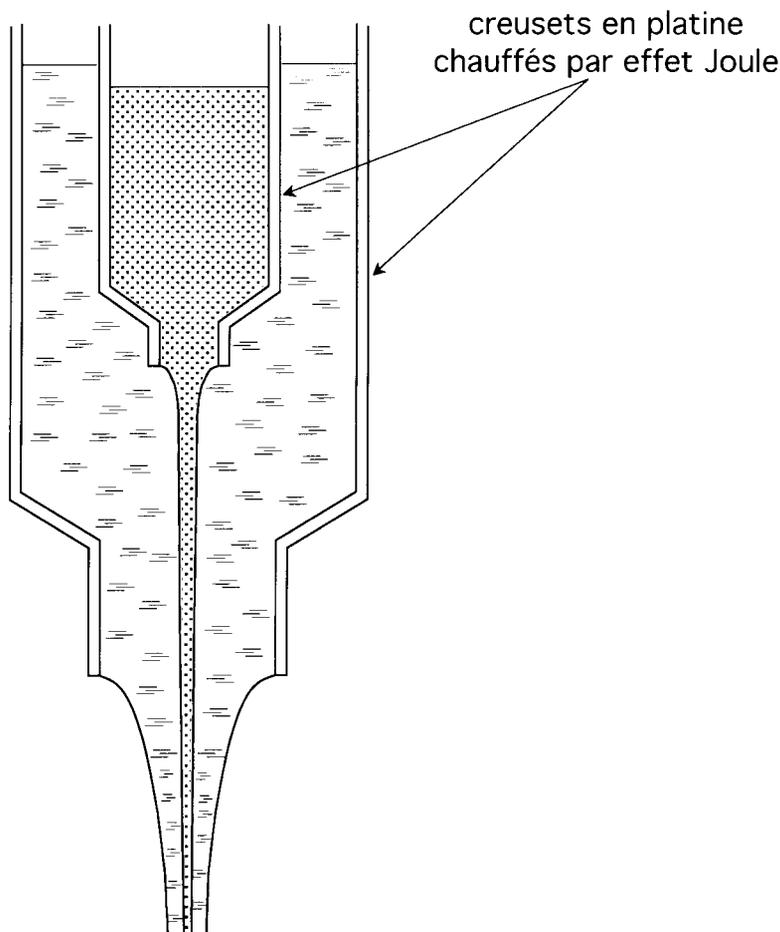
$$\sin \theta_0 = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (7.2)$$

Les fibres optiques sont obtenues par étirage soit d'une préforme soit de verres fondus. La préforme résulte de l'assemblage d'un tube et d'une baguette et est chauffée par induction (Fig. 7.30). Dans le second cas, les verres sont fondus dans un double creuset chauffé par effet Joule (Fig. 7.37).

On peut distinguer deux grandes catégories de fibres optiques selon leurs applications : les fibres pour l'instrumentation optique et les fibres pour les télécommunications.

#### 4.4.1. Les fibres pour l'instrumentation optique

En 1954, un physicien hollandais, A. Van Heel et un physicien anglais H.H. Hopkins, publièrent séparément des articles décrivant les possibilités de transmettre des images avec des faisceaux de fibres. Dans la décennie qui suivit, les milieux médicaux s'intéressèrent à un endoscope flexible pour l'observation de l'intérieur du corps humain. Ce dispositif, appelé fibroscope, s'apparente à un périscope mais l'image y est véhiculée par des fibres au lieu de lentilles. Chaque fibre fournit un point de l'image, et donc pour obtenir une définition suffisante de cette image il s'agit d'assembler en parallèle un grand nombre de fibres en assurant une parfaite correspondance des positions de chaque fibre dans les surfaces d'entrée et de sortie. Une méthode éprouvée est l'héritière de la technique utilisée par les Romains pour produire les objets décoratifs en verre « mosaïqué ». Elle consiste à étirer une grosse baguette munie d'une double gaine, à partir d'un triple creuset ou d'une baguette entourée de deux tubes coaxiaux.



**Fig. 7.37.** Production d'une fibre optique à l'aide d'un double creuset.

Au cours d'un premier étirage, on produit une baguette plus fine de diamètre 1 mm environ qui est ensuite découpée en éléments de même longueur (de l'ordre de 40 cm), qu'on range parallèlement dans un moule en graphite de section hexagonale. Le barreau obtenu est ensuite étiré pour former à nouveau des baguettes. On répète les opérations de rangement dans le moule en graphite, de frittage et d'étirage pour obtenir le diamètre recherché pour le fibroscope. Le nombre des éléments de baguette introduits dans le moule dépend de la qualité de l'image recherchée ; les opérations étant effectuées deux fois, ce nombre, entre 100 et 200, doit être voisin de la racine carrée du nombre de points définissant l'image. La composition du verre constituant le tube extérieur, entourant la grosse

baguette initiale, a été choisie pour qu'il soit soluble dans l'acide. Une dernière opération consiste alors à procéder à sa dissolution, sauf aux extrémités, pour obtenir la souplesse nécessaire au fibroscope.

Les fibres optiques entrent dans la constitution des trois principaux composants des lunettes intensificatrices d'image développées pour la vision nocturne, à des fins militaires. Dans ce cas on dispose au départ d'une baguette ayant la structure d'une grosse fibre optique et on effectue une première fois les opérations de rangement, frittage et étirage. On reproduit ensuite le rangement et le frittage pour former un barreau dont la section a les dimensions de l'image à intensifier. Le verre de cœur est soluble dans l'acide et le verre de gaine contient un oxyde, comme  $\text{PbO}$ , qui peut être réduit à l'état métallique par un traitement avec un gaz réducteur. Le barreau est tronçonné et les galettes obtenues, d'épaisseur environ 1 mm, sont traitées à l'acide pour former des microcanaux de diamètre intérieur 20  $\mu\text{m}$  environ. Ensuite un traitement à l'azote hydrogéné à haute température amène à la formation d'une couche semi conductrice à la surface des canaux. Enfin, sur les deux faces de chaque galette une couche métallique est déposée afin de pouvoir appliquer une différence de potentiel électrique entre elles. Une galette est alors en mesure de jouer le rôle de multiplicateur (avec un gain de l'ordre de  $10^4$ ) vis-à-vis des électrons émis par la photocathode d'arséniure de gallium située en amont. Après multiplication les électrons forment une image intensifiée sur un écran luminescent (Fig. 7.38).

Dans le cas d'une lunette terrestre l'image formée sur cet écran doit être redressée avant d'être observée. Il est possible d'utiliser un barreau de fibres optiques pour cette opération. Le redressement de l'image est obtenue en chauffant le barreau pour le ramollir. On fait alors tourner, autour de son axe, l'une des extrémités de  $180^\circ$  en maintenant l'autre fixe. L'image à la sortie du barreau se trouve ainsi retournée par rapport à l'image d'entrée (Fig. 7.38).

Dans un milieu inhomogène dont l'indice varie de façon continue, les rayons lumineux suivent des trajectoires courbes. Ainsi, un milieu à symétrie cylindrique dont l'indice est une fonction de la distance à l'axe est équivalent à une lentille dioptrique. Or le verre est un matériau de choix pour obtenir ce genre de phénomène. Il est facile en effet de créer dans un verre des gradients de concentration par échange d'ions et la variation d'indice obtenue est approximativement proportionnelle à la variation de concentration ionique.

Sous le nom de « SELFOC® » la société Nippon Sheet Glass a développé des procédés pour obtenir un gradient d'indice parabolique dans une fibre, soit au cours de l'étirage à partir d'un double creuset spécial, soit par immersion de la fibre dans un sel fondu. Par exemple, on diminue

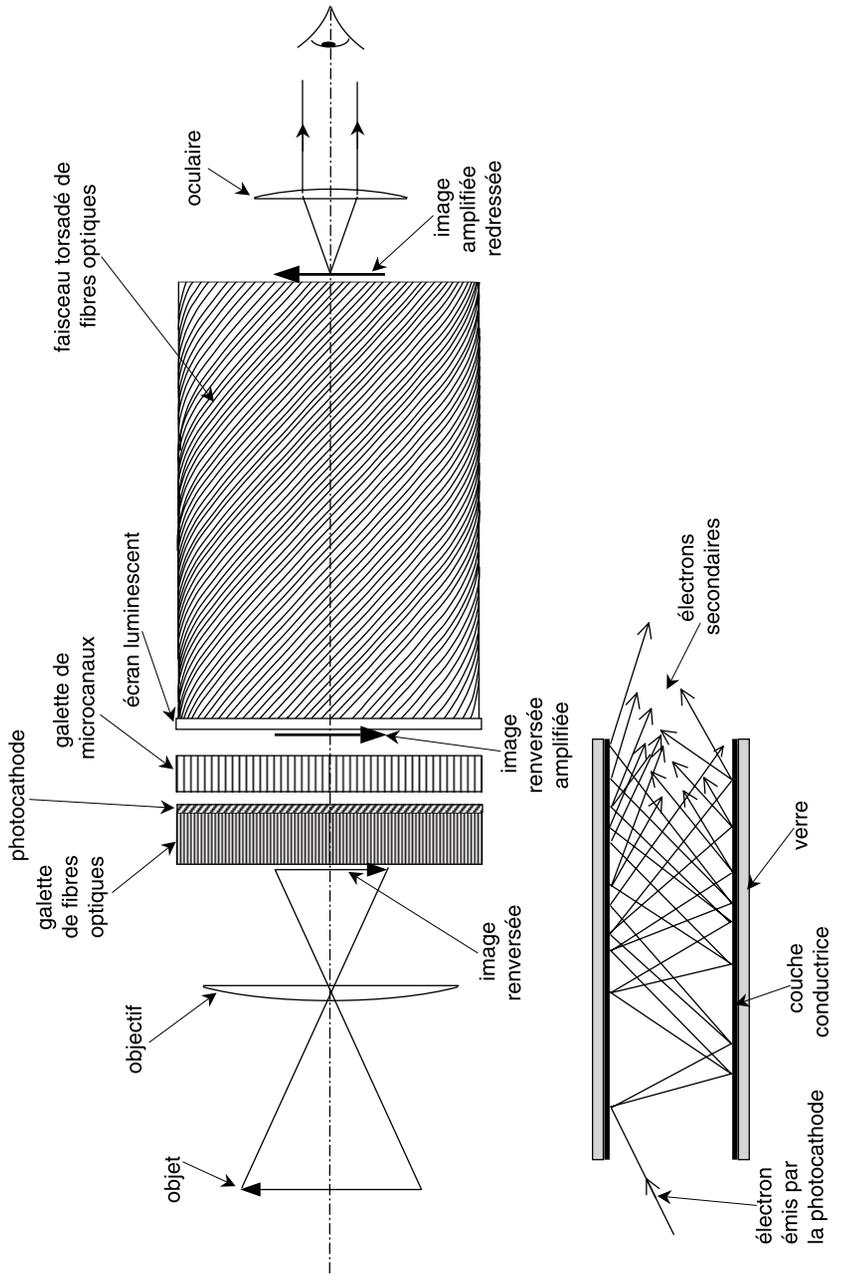


schéma d'un microcanal

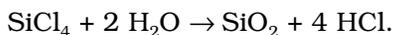
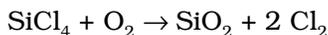
Fig. 7.38. Lunette amplificatrice pour la version nocturne.

l'indice d'un verre de borosilicate contenant  $Tl^+$  par échange avec  $K^+$ . Les éléments découpés dans une baguette ainsi traitée sont de petites lentilles. Des rangées de telles lentilles (SELFOC Lens Array ou SLA) sont utilisées dans les photocopieurs pour projeter l'image du document à photocopier à une très faible distance. De même ces lentilles sont utilisées pour la lecture des compact disques ou pour projeter une image formée par un panneau d'affichage à matrice active.

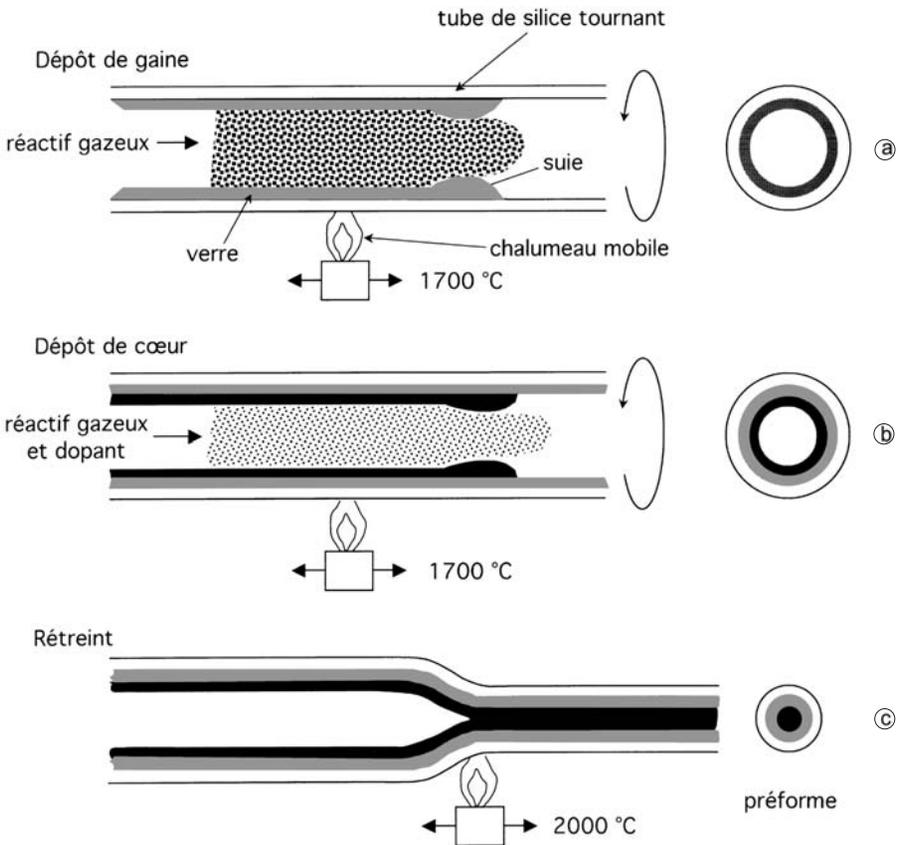
#### 4.4.2. Les fibres pour télécommunications

À partir de 1960 l'invention du laser offrait la possibilité de transmettre un signal par voie optique. En 1966, C. Kao de Standard Telecommunications Laboratories montra l'intérêt que pouvait présenter un système de communication reposant sur un faisceau laser guidé par une fibre optique sans défauts [220]. Malheureusement les fibres optiques provenaient à cette époque de verres élaborés par la fusion de matières premières solides et n'avaient pas la transparence suffisante pour assurer une transmission sur une grande distance. Cependant depuis 1934 et les travaux de J.F. Hyde on savait dans les laboratoires de Corning produire de la poudre de silice très pure en injectant des vapeurs de chlorure de silicium dans la flamme d'une torche (Chap. 5, Sect. 7). En 1970 une équipe de chercheurs de cette société, R. Maurer, D. Beck et P. Schultz, parvint à adapter cette méthode pour produire une préforme de fibre optique [221]. Les fibres qui furent obtenues à partir de cette préforme avaient un cœur dopé au titane. Elles étaient d'une qualité telle qu'elles rendaient possibles les télécommunications par voie optique.

Les procédés actuels de fabrication de préforme reposent tous sur le principe de dépôt chimique en phase vapeur (voir A.4). Dans une disposition fréquemment décrite, le substrat est un tube de silice qui contiendra les vapeurs réagissantes (Fig. 7.39a). Ce tube est monté horizontalement sur un tour. Il est chauffé par un chalumeau et subit une rotation sur lui-même pendant la durée du dépôt. Les gaz sont injectés à une extrémité du tube et ressortent, après réaction, à l'extrémité opposée. Les réactions sont des oxydations ou des hydrolyses :



La silice est produite sous forme d'une « suie » qui se dépose sur la paroi du tube. À la température à laquelle le tube est porté, chaque couche de suie se consolide rapidement et se transforme par frittage en verre transparent avant d'être recouverte de la couche suivante. Pour que l'indice à cœur soit plus élevé que celui de la gaine, on ajoute un dopant, par exemple



**Fig. 7.39.** Procédé de fabrication d'une préforme de fibre optique.

$\text{GeCl}_4$  qui se transforme en  $\text{GeO}_2$  par oxydation. Une mole % de  $\text{GeO}_2$ , de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  font respectivement varier l'indice de la silice de  $+0,00015$ ,  $-0,0005$  et  $+0,0008$ . Le fluor provoque lui aussi un abaissement de l'indice (Fig. 7.39b).

Dès que le dépôt des couches est terminé, la température du tube est portée vers  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  et on fait le vide à l'intérieur ce qui entraîne son rétreint (Fig. 7.39c). Lorsque la préforme est terminée elle est placée verticalement dans une tour de fibrage. En chauffant son extrémité inférieure, on étire en continu une fibre vers le bas (Fig. 7.30). Le diamètre habituel de la fibre est  $125\text{ }\mu\text{m}$ . Pour la protéger lors des manipulations, elle est revêtue d'une couche acrylique.

La raison essentielle du choix de la silice réside dans son extraordinaire transparence. Les limites théoriques de cette transparence sont

imposées par la diffusion de la lumière produite par les électrons de la matière (diffusion Rayleigh). On peut calculer un coefficient d'absorption  $a$  dont cet effet est responsable [222] :

$$a = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n^2 - 1)^2 \kappa k_B T_F. \quad (7.3)$$

Dans l'équation (7.3)  $n$  est l'indice de réfraction,  $\kappa$  est la compressibilité,  $T_F$  est la température fictive,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière.

Dans le cas des fibres optiques, on exprime habituellement l'atténuation  $\mathfrak{A}$  du signal en décibels (dB) par :

$$\mathfrak{A} = -4,343 \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = 4,343 az$$

où  $I/I_0$  est le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente et  $z$  est la longueur de la fibre.

Soit en tenant compte de (7.3) :

$$\mathfrak{A}(\text{dB}) = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n^2 - 1)^2 \kappa k_B T_F z. \quad (7.4)$$

Sur la figure 7.40 on a représenté les variations de l'atténuation  $\mathfrak{A}$  en fonction de  $\lambda$  en prenant  $n = 1,5$ ,  $\kappa = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T_F = 1473 \text{ K}$  et  $z = 1 \text{ km}$ . Sur la même figure on montre l'atténuation d'une fibre optique réelle. On note la présence de trois pics d'absorption dus à la présence d'eau dans la fibre. Les meilleures transparences se trouvent vers 1300 nm et vers 1500 nm. À 1500 nm l'atténuation est de l'ordre  $0,2 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ , ce qui correspond à 95 % de transmission après un parcours de 1 km dans le verre. Pour tirer le meilleur parti des fibres de silice, les émetteurs de lumière le plus souvent utilisés sont les diodes lasers à infrarouge.

Le signal transmis par une fibre optique peut subir non seulement une atténuation mais aussi une dispersion. On montre qu'une onde de haute fréquence  $F$ , dite « fréquence porteuse », modulée par un signal de basse fréquence  $f$ , donne lieu à deux courants sinusoïdaux de fréquence  $F \pm f$ . Si l'onde porteuse est modulée par des ondes de fréquences vocales, celles-ci sont transposées dans deux « bandes latérales » de part et d'autre de la fréquence  $F$  et de largeur environ 4 kHz. Lorsqu'un système est capable de transmettre fidèlement les fréquences sur une largeur de  $B$  kHz, il est possible, en injectant simultanément des fréquences porteuses séparées par des intervalles de 4 kHz, de transmettre à la fois  $B/4$  communications téléphoniques : c'est la méthode dite « multiplexage par répartition de fréquences » (*frequency division multiplexing* ou FDM). On caractérise la capacité de transmission d'une voie de communication par la valeur de  $B$  lorsque la longueur de la voie est de 1 km.  $B$  s'exprime alors

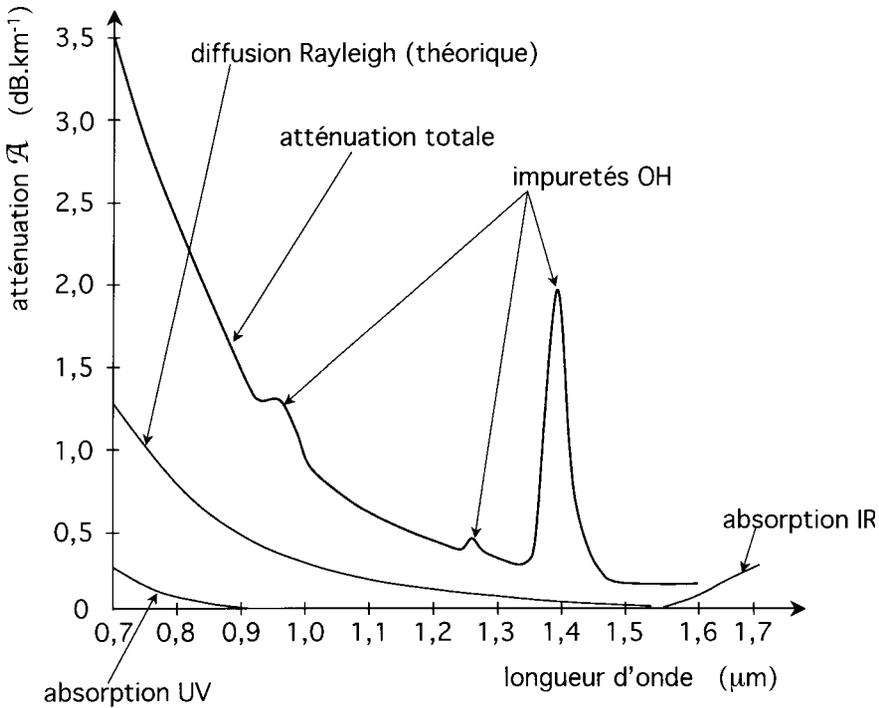


Fig. 7.40. Atténuation spectrale d'une fibre de silice.

en MHz.km ou GHz.km. Depuis les années quatre-vingt-dix, les méthodes de transmission dites « numériques » se sont généralisées pour la téléphonie. Elles utilisent un codage binaire. La largeur de bande  $B$  s'identifie alors avec la fréquence maximum des impulsions qui peuvent être transmises sur 1 km sans qu'elles se confondent.

Dans le cas des fibres optiques, la largeur de bande est affectée par la dispersion du signal. On distingue la dispersion intermodale et la dispersion chromatique. La dispersion intermodale vient du fait que lorsqu'une fibre est éclairée, plusieurs modes de propagation sont excités (voir A.8). Comme les vitesses de propagation de ces modes sont différentes, le passage du signal dans la fibre entraîne une déformation du profil des impulsions et, au delà d'une certaine distance, une impulsion finit par chevaucher l'impulsion voisine, provoquant une perte d'information. Quant à la dispersion chromatique, elle provient de la variation de la vitesse de la lumière dans le verre avec la longueur d'onde.

On distingue trois types de fibres optiques (Fig. 7.41) :

- Les fibres à saut d'indice. Le diamètre du cœur peut varier entre 30 et 100  $\mu\text{m}$ . Elles permettent la transmission d'un faisceau intense

mais leur application est limitée à de courtes distances car elles introduisent une forte dispersion du signal puisque les trajectoires suivies par la lumière sont d'autant plus longues que les rayons sont plus inclinés.

- Les fibres à gradient d'indice. L'indice  $y$  est maximum au centre et décroît suivant une loi parabolique. Les trajectoires des rayons sont des sinusoides et la lumière est guidée par focalisation interne. Ceci limite les écarts sur les durées de propagation et donc les déformations du signal.
- Les fibres monomodes. Ces fibres ont des caractéristiques qui leur permettent de ne transmettre qu'un seul « mode » de propagation (voir A.8). Elles satisfont à la condition :

$$\frac{2\pi}{\lambda} a\sqrt{n_1^2 - n_2^2} < 2,4 \quad (7.5)$$

où  $2a$  est le diamètre du cœur qui vaut typiquement 10  $\mu\text{m}$ .

Lorsque la condition (7.5) est remplie, il n'y a plus de réflexion à l'interface cœur-gaine et la dispersion se réduit à la dispersion chromatique.

Sur la figure 7.41 on a indiqué l'ordre de grandeur de la largeur de bande pour chaque catégorie de fibres.

Une fibre optique de largeur de bande 10 GHz.km peut transmettre en même temps 2500 conversations téléphoniques sur un kilomètre.

Malgré la très grande transparence des fibres de silice, il est nécessaire, pour les liaisons transocéaniques, d'amplifier le signal tous les 50 km environ. Dans les réalisations des premières générations cette amplification était réalisée en convertissant le signal optique en signal électronique qu'on amplifiait, puis qu'on transformait à nouveau en signal optique. Ceci entraînait une perte de débit. Dans les systèmes actuels, on utilise une fibre optique spéciale, dont le cœur est dopé avec de l'erbium (*erbium doped fiber amplifier* EDFA). Pour cet atome, la transition d'un état excité vers l'état fondamental a lieu à une fréquence située à l'intérieur de la fenêtre de transparence de la silice à 1,5  $\mu\text{m}$ . Un laser de pompage optique permet d'effectuer une inversion de population électronique de la terre rare et le signal récupère l'énergie ainsi stockée [223].

Aujourd'hui le trafic des communications à longue distance est assuré à 80 % par des câbles de fibres optiques. On estime qu'il y a actuellement plus de 100 millions de kilomètres de câbles de fibres optiques installés à travers le monde.

## 5. Le verre cellulaire

Le verre cellulaire se caractérise par une texture comportant de nombreux interstices non communicants.

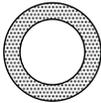
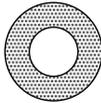
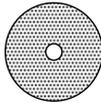
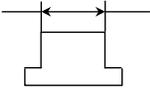
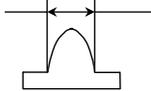
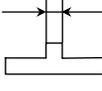
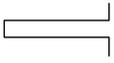
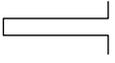
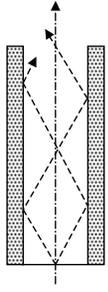
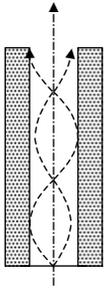
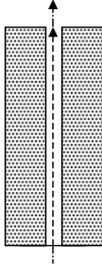
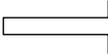
Type de fibre	Fibre à saut d'indice	Fibre à gradient d'indice	Fibre monomode
Coupe transversale			
Distribution radiale de l'indice			
Signal d'entrée			
Trajet lumineux			
Signal de sortie			
B	< 100 MHz.km	0,2 à 1,5 GHz.km	> 10 GHz.km

Fig. 7.41. Les différents types de fibres optiques.

Au cours des années trente, les travaux de Bernard Long à la Compagnie de Saint-Gobain démontrèrent la possibilité d'obtenir des blocs de verre mousse à porosité fermée et uniforme en chauffant à 850 °C environ un mélange d'un verre en poudre et d'un agent d'expansion comme le charbon ou le calcaire. À haute température le charbon réagit avec le sulfate présent dans le verre pour produire CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. Le calcaire quant à lui donne CO<sub>2</sub> en se décomposant. Le produit de verre expansé est blanc avec le calcaire et noir avec le charbon.

Depuis les premières études, d'autres agents d'expansion ont été expérimentés, notamment divers composés carbonés et divers réducteurs. Un facteur important du procédé est la température à laquelle le mélange est porté. Elle doit être assez élevée pour permettre aux grains de verre de s'agglomérer par frittage. Les gaz produits engendrent des bulles. Il en résulte un gonflement du mélange.

On n'est jamais parvenu à obtenir un verre mousse de qualité convenable en provoquant un bullage dans un verre fondu. La porosité n'est pas régulière et les pores ne sont pas suffisamment isolés les uns des autres.

Actuellement la société Pittsburgh-Corning produit industriellement des dalles isolantes de verre expansé appelées « *foam-glass* ». La composition du verre utilisé est sodocalcique avec une forte teneur en sulfate. Le verre est broyé à 50 µm et mélangé à un agent d'expansion finement divisé comme le noir de carbone. Le mélange est placé dans des moules plats en acier dont le couvercle peut se soulever pour ne pas limiter l'expansion. Le traitement thermique s'effectue dans un four tunnel chauffé électriquement. Après démoulage, les blocs de verre expansé doivent subir une cuisson longue, car le produit est très peu conducteur de la chaleur.

Les propriétés les plus remarquables du verre expansé sont sa faible masse volumique (environ 120 kg.m<sup>-3</sup>), sa faible conductibilité thermique (0,04 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et son étanchéité à la vapeur d'eau. Il est particulièrement utilisé pour les dalles et cloisons isolantes des chambres froides.

Il y a une dizaine d'années, on s'est rendu compte que la production de verre expansé est une intéressante possibilité pour réutiliser le verre de récupération. Dans ce dessein, un procédé spécial a été mis en œuvre pour produire dans un four tournant des boulets ou des billes de verre expansé. Sous cette forme, le verre expansé peut entrer dans la composition de béton isolant. Disposées en couches sous une chape de ciment, les billes de verre expansé servent à constituer des planchers légers. Par la technique du lit fluidisé, on obtient des billes de très petit diamètre qui peuvent servir à alléger des polymères.



# Bibliographie

- [1] MAZIÈRES C., *Les solides non cristallins*, Presses Universitaires de France (1978).
- [2] GRANTCHAROVA E., AVRAMOV I., GUTZOW I., Calorimetric study of vitreous and crystalline sodium metaphosphate NaBO<sub>3</sub>, *Thermochimica Acta* 102, 249–256 (1986).
- [3] INOUE A., *Bulk Amorphous Alloys, preparation and fundamental characteristics*, Trans. Tech. Publications Ltd. (1998).
- [4] ZARZYCKI J., *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982).
- [5] HAGGERTY J.S., COOPER A.R., Configurational thermal expansion of three inorganic glasses, in: *Physics of Non-Crystalline Solids*, PRINS, J.A. Ed., pp. 436–443, North Holland Pub., Amsterdam (1965).
- [6] TOOL A.G., Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range, *J. Am. Ceram. Soc.* 29, 240–253 (1946).
- [7] NEMILOV S.V., Entropie et structure de valence du verre (en russe), *Fiz. Khim. Stekla* 2, 97–109 (1976).
- [8] WEYL W.A., MARBOE E.C., *The constitution of glasses*, Interscience Publishers, New-York, vol. I (1962), vol. II/1 (1964), vol. II/2 (1967).
- [9] ANGELL C.A., RAO K.J., Configurational excitations in condenser matter and the “bond lattice” model for the liquid-glass transition, *J. Chem. Phys.* 57, 470–481 (1972).
- [10] CHEN H.S., Entropy model for flaw behavior in metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 22, 135–143 (1976).
- [11] GUTZOW I., SCHMELZER J., *The vitreous state*, Springer (1965).
- [12] BESTUL A.B., CHANG S.S., Excess entropy at glass transformation, *J. Chem. Phys.*, 40, 3731–3733 (1964).
- [13] TAMMANN G., *Der Glaszustand*, Leopold Voss Verlag, Leipzig (1933).

- [14] Mc. MILLAN J.A., LOS S.C., Vitreous ice: irreversible transformations during warm-up, *Nature* 206, 806 (1965).
- [15] ZACHARIASEN W.H., The atomic arrangement in glass, *J. Chem. Soc.* 54, 3841–3851 (1932).
- [16] COOPER A.R., Zachariasen W.H., The melody lingers on, *J. Non-Cryst. Solids*, 49, 1–17 (1982).
- [17] DIETZEL A., Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten, *Z. Electrochem.* 48, 9–3 (1942).
- [18] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlewerte und Funktionen*, 6 Auflage, IV Band, Teil I. *Stoffwerte und Mechanisches Verhalten von Nick-Metalen*, 632, Springer (1955).
- [19] BACON J.F., HASAPIS A.A., WHOOLEY J.W. Jr, Viscosity and density of molten silica content glasses, *Phys. Chem. Glasses* 1 (3), 90–98 (1960).
- [20] PLINE L'ANCIEN, *Histoire Naturelle*, A. Ernout et al. (Eds.), Paris (1947).
- [21] SCHOLZE H., *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin (1977).
- [22] RAWSON H., *Properties and applications of glass*, 44, Elsevier, Amsterdam (1980).
- [23] Von HUNOLD K., BRÜCKNER R., Physikalische Eigenschaften und struktureller Feinbau von Natrium-Alumosilicatgläsern und -schmelzen, *Glastech. Ber.* 53, 149–161 (1980).
- [23a] MYDLAR M.F., KREIDL N.J., HENDREN J.K., CLAYTON G.T., X-ray diffraction study of lead silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 11 (6), 196–204 (1970).
- [24] ISARD J.O., Electrical conduction in the aluminosilicate glasses, *J. Soc. Glass Technol.* XLIII, 113T–123T (1959).
- [25] LEKO V.K., Viscosity of vitreous silica, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 5, 228–247 (1979).
- [26] CANDTOR S., WARD W.T., MOYNIHAN C.T., *J. Chem. Phys.* 50, 2874 (1968).
- [27] BRAY P.J., O'KEEFE J.G., Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 4, 37–46 (1963).
- [28] SHARTSIS L., CAPPS W., SPINNER S., Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (10), 319–326 (1953).

- [29] SIMMONS C.J., EL BAYOUMI O.H., Eds. *Experimental Techniques of Glass Science*, Am. Ceram. Soc. (1993).
- [30] WRIGHT A.C., *Neutron and X-ray amorphography*, pp. 205–314, in: [29].
- [31] GRIMLEY D.J., WRIGHT A.C., SINCLAIR R.N., Neutron scattering from vitreous silica, IV time-of-flight diffraction, *J. Non-Cryst. Solids* 119, 49–64 (1990).
- [32] DEBYE P., MENKE H., *Ergebnisse der technischen Röntgenkunde* 11 (1931).
- [33] MOZZI R.L., WARREN B.E., The structure of vitreous silica, *J. Appl. Crystallogr.* 2, 164–172 (1969).
- [34] GASKELL P.H., ECKERSLEY M.C., BARNES A.C., CHIEUX P., Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass, *Nature* 350, 675–677 (1991).
- [35] BEATTIE P.D., CLUCKIE M.M., GASKELL P.H., ZHAO J., LEVITZ P., CALAS G., GALOISY L., A neutron scattering study of the structure of mixed cation silicate glasses, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* vol. XXIII, 173–179 (1993).
- [36] SIMON I., Infrared studies of glass, in: *Modern aspects of the vitreous state*, Mackenzie J.D. (Ed.), Butterworth, pp. 120–151, Londres (1960).
- [37] KAMITSOS E.I., CHRYSIKOS G.D., PATSIS A.P., DUFFY J.A., Metal ion sites in oxide glasses. Relation to glass basicity and ion transport, *J. Non-Cryst. Solids* 196, 249–254 (1996).
- [38] GREAVES G.N., EXAFS and the structure of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 71, 203–217 (1985).
- [39] GREAVES G.N., X-ray absorption spectroscopy, in: *Glass Science and Technology*, UHLMANN D., KREIDL N.J., Eds., vol. 4B, Academic Press, New York (1990).
- [40] EMERSON J.F., BRAY P.J., *NMR analysis of glass structure*, in: [29].
- [41] MAEKAWA H., MAEKAWA T., KAWAMURA K., YOKOKAWA T., The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 127, 53–64 (1991).
- [42] PANTANO C.G., *Photoelectron spectroscopy of glass*, pp. 129–160, in: [26].
- [43] BRUCKNER R., CHUN H.U., GORETZKI H., Photoelectron spectroscopy (ESCA) on alkali silicate and soda aluminosilicate glasses, *Glastech. Ber.* 51, 1–7 (1978).
- [44] SHEYBANY H.A., De la structure des verres alumino silicatés mixtes, *Verres Réfract.* 2, 127, 229, 363 (1948).

- [45] SOSMAN R., The properties of silica, *Chemical Catalog Company*, Reinhold Publishing Co., New York, 437 p. (1927).
- [46] MALLINDER F.P., PROCTOR B.A., Elastic constants of fused silica as a fonction of large tensile strain, *Phys. Chem. Glasses* 5 (4), 91 (1964).
- [47] BRENNER S.S., *J. Appl. Phys.* 27, 1484 (1956).
- [48] ERNSBERGER F.M., *Strength of glasses*, Proc. 8th international congress on glass, Society of glass technology, Sheffield (1969).
- [49] VARSHNEYA A.K., *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic Press Inc., 171 p. (1993).
- [50] LIVSHITS V.Y. *et al.*, Acoustic and elastic properties of glasses in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 8, 463-468 (1982).
- [51] HOVESTADT H., *Jena glass and its scientific and industrial applications*, traduction anglaise par EVERETT J.D., Mac Millan and Co., Londres (1902).
- [52] SHELBY J.E., DAY D.E., Mechanical relaxation in mixed-alkali silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 169-174 (1969).
- [53] FITZGERALD J.V., Anelasticity of glass ; II. Internal friction and sodium ion diffusion in tank plate glass, a typical soda-lime-silica glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 314-319, 339-342, 388-391 (1951).
- [54] WEBER N., GOLDSTEIN M., Stress-induced migration and partial molar volume of sodium ions in glass, *J. Chem. Phys.* 41, 2898-2901 (1964).
- [55] KIRBY P.L., Internal friction in glass, part II. Flexural and torsional vibrations, *J. Soc. Glass Technol.* 38, 383-420 (1954).
- [56] SEIFERT F.A., MYSEN B.O., VIRGO D., Raman study of densified vitreous silica, *Phys. Chem. Glasses* 24, 141-145 (1983).
- [57] SUSMAN S., VOLIN K.J., LIEBERMANN R.C., GWANMESIA G.P., YANBIN WANG, Structural changes in irreversibly densified fused silica: implications for the chemical resistance of high level nuclear waste glasses, *Phys. Chem. Glasses* 31, 144-150 (1990).
- [58] MACKENZIE J.D., High-pressure effects on oxide glasses : I. Densification in rigid state, *J. Am. Ceram. Soc.* 46 (10), 461-470 (1963).
- [59] BRUCKNER R., Mechanical properties of glasses, in: *Materials Science and Technology* 9, p. 667, CAHN R.W., HAASEN P., KRAMER J., Eds. (1976).
- [60] UHLMANN D.R., Densification of alkali silicate glasses at high pressure, *J. Non-Cryst. Solids* 13, 89-99 (1973-1974.)

- [61] MACKENZIE J.D., High-pressure effects on oxide glasses : II. Subsequent heat treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 46 (10), 470–476 (1963).
- [62] KENNEDY C.R., BRADT R.C., RINDONE G.E., The strength of binary alkali silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 21, 99–105 (1980).
- [63] KURKJIAN C.R., KAMMLOTT G.W., CHAUDHRI M.M., Indentation behavior of soda-lime silica glass, fused silica and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (3), 737–744 (1995).
- [64] PETER K.W., Densification and flow phenomena of glass in indentation experiments, *J. Non-Cryst. Solids* 5, 103–115 (1970).
- [65] ERNSBERGER F.M., Role of densification in deformation of glasses under point loading, *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 545 (1968).
- [66] HAGAN J.T., Shear deformation under pyramidal indentations in soda-lime glass, *J. Mater. Sci.* 15, 1417–1424 (1980).
- [67] ERNSBERGER F.M., Elastic properties of glass, in: *Glass Science and Technology*, UHLMANN D., KREIDL N.J., Eds., vol. 5, p. 1–19, Academic Press, New York (1980).
- [68] CHENG W., FINNIE I., A mechanism for sub-surface median crack in initiation in glass during indenting and scribing, *J. Mater. Sci.* 25, 575–579 (1990).
- [69] MEINHARD H., FRÄNZEL W., GRAU P., Mechanical properties of sheet glass at high pressure during indentation experiments, *Glastech. Ber.* 74 (11–12), 333–340 (2001).
- [70] HIRAO K., TOMOZAWA M., Microhardness of SiO<sub>2</sub> glass in various environments, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (7), 497–502 (1987).
- [71] GUNASEKERA S.P., HOLLOWAY D.G., Effect of loading time and environment on the indentation hardness of glass, *Phys. Chem. Glasses* 14 (2), 45–52 (1973).
- [72] KEULEN N.M., Indentation creep of hydrated soda-lime silicate glass determined by nanoindentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (4), 904–912 (1993).
- [73] MARSH D.M., Plastic flow in glass, *Proc. R. Soc. (London) A* 279, 420–435 (1964).
- [74] HAN W.T., TOMOZAWA M., Indentation creep of Na<sub>2</sub>O–3 SiO<sub>2</sub> glasses with various water contents, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (12), 3626–3632 (1990).
- [75] NAPOLITANO A., MACEDO P.B., HAWKINS E.G., A wide-range (up to 10<sup>10</sup> P) rotating cylinder viscosimeter, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 69A, 449–455 (1965).

- [76] NAPOLITANO A., HAWKINS E.G., Viscosity of a standard sodalime silica glass, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 68A, 439–448 (1964).
- [77] VARSHNEYA A.K., BURLINGAME N.H., SCHULTZE W.H., Parallel plate viscometry to study deformation-induced viscosity changes in glass, *Glastech. Ber.* 63K, 447–459 (1990).
- [78] NEUVILLE D.R., RICHET P., Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1011–1019 (1991).
- [79] HAGY H.E., Experimental evaluation of beam bending method of determining glass viscosities in the range  $10^8$  to  $10^{15}$  poises, *J. Am. Ceram. Soc.* 46, 93 (1963).
- [80] GOODIER J.N., Slow viscous flow and elastic strain, *Phil. Mag.* 22, 678 (1936).
- [81] GUILLEMET C., GY R., LABROT M., SIPP A., NEUVILLE D., RICHET P., Viscosity, configurational entropy and structural relaxation of a silica sodalime glass, Comptes-rendus XVI<sup>e</sup> congrès du verre 2, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Madrid*, 183 (1992).
- [82] LAWN B.R., MARSHALL D.B., CHANTIKUL P., Residual stress effects in sharp contact cracking, *J. Mater. Sci.* 14, 2225–2235 (1979).
- [83] GRIFFITH A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A 221, 163 (1920).
- [84] MARSH D.M., Plastic flow and fracture of glass, *Proc. Roy. Soc. (London)* Ser. A 282 (1388), 33–43 (1964).
- [85] LAWN B.R., Physics of fracture, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 83–91 (1983).
- [86] HILLIG W.B., Plastic behavior and fracture in glass, in: *Microplasticity*, Ch. J. Mc Mahon Ed., Interscience publishers (1968).
- [87] LAWN B.R., EVANS A.G., A model for crack initiation in elastic/plastic indentation field, *J. Mater. Sci.* 12 (11), 2195–2199 (1977).
- [88] ISHIKAWA H., SHINKAI N., Critical load for median crack initiation in Vickers indentation of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 65, C-124 (1982).
- [89] LATHABAI S., RÖDEL J., LAWN B.R., DABBS T., Fracture mechanics for subthreshold indentation flaws, *J. Mater. Sci.* 26, 2157–2168 (1991).
- [90] GIANNAKOPOULOS A.E., LARSSON P.L., VESTERGAARD R., Analysis of Vickers indentation, *Int. J. Solids Struct.* 31, 2679–2708 (1994).
- [91] INNISS D., ZHONG Q., KURKJIAN C.R., Chemically corroded pristine silica fibers : blunt or sharp flaws ? *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (12), 3173–3177 (1993).

- [92] KURKJIAN C.R., PAEK U.C., Existence d'une valeur unique de résistance mécanique des fibres de silice « parfaites » *Appl. Phys. Lett.* 43 (3), 251–253 (1983).
- [93] GUILLOTEAU E., *La fracture du verre, phénomènes-clés à l'échelle nanométrique*, Thèse Paris XI (1995).
- [94] NGHIEM B., *Fracture du verre et hétérogénéités à l'échelle submicroscopique*, Thèse Paris VI (1998).
- [95] MATTHEWSON M.J., KURKJIAN C.R., Strength measurement of optical fibers by bending, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 818–821 (1986).
- [96] GAO H., Stress concentration of slightly undulating surfaces, *J. Mech. Phys. Solids* 39, 443–458 (1991).
- [97] RITTER J.E., SULLIVAN J.M., JAKUS K.J., Application de la théorie de la mécanique de fracture à la rupture par fatigue des fibres optiques en verre, *Appl. Phys.* 49, 4479–4482 (1978).
- [98] FANTON X., Les vitrages électrochromes... un rêve qui devient réalité. *Verre* 9 (5), 26–31 (2003).
- [99] KURKJIAN C.R., SIMPKINS P.G., INNIS D., Strength degradation and coating of silica lightguides, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1106–1112 (1993).
- [100] SAINT-GOBAIN, *Procédé de trempe de glaces et verres*, Brevet français n° 38676 (1932).
- [101] NARAYANASWAMY O.S., GARDON R., Calculation of residual stress in glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (10), 554–558 (1969).
- [102] NARAYANASWAMY O.S., Stress and structural relaxation in tempering glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (3–4) 146–152 (1978).
- [103] ABEN H., GUILLEMET C., *Photoelasticity of glass*, Springer Verlag (1993).
- [104] NORDBERG M.E., MOCHEL E.L., GARFINKEL H.M., OLCOTT J.S., Strengthening by ion exchange, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (5), 215–219 (1964).
- [105] GUPTA P.K., INNIS D., KURKJIAN C.R., ZHONG Q., Nanoscale roughness of oxide glass surfaces, *J. Non-Cryst. Solids* 262, 200–206 (2000).
- [106] KERKHOF F., *Bruchvorgänge in Gläsern*, DGG, Frankfurt/M (1970).
- [107] MECHOLSKY J.J., GONZALEZ A.C., FREIMAN S.W., Fractographic analysis of delayed failure in soda-lime glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (11–12), 577 (1979).

- [108] MAILLARD A., BONNAUD M., LE BRAS E., Dilatation des silicates fondus, XIII<sup>e</sup> Congrès international du verre, Hambourg, *Glastech. Ber.* 56K Bd.1, 626–631 (1983).
- [109] WONDRATCHEK H., Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Zähigkeit und Oberflächenspannung an Gläsern bei relativ niedrigen Temperaturen, *Glastech. Ber.* 32 (7), 276–278 (1959).
- [110] KUCUK A., CLARE A.G., CORMACK A.N., JONES L.E., YUAN X., The bulk and surface structure of potassium and lithium silicate melts at 1700 K : comparison of data from sessile and pendant drop measurements and molecular dynamics simulations, *Advances in Fusion & Processing of Glass-6th Internat. Conf.*, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73C2, 430–440 (2000).
- [111] PARIKH N.M., Effect of atmosphere on surface tension of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 18–22 (1958).
- [112] SHARTSIS L., SPINNER S., Surface tension of molten alkali silicates, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 46 (5), 385–390 (1951).
- [113] KUCUK A., CLARE A.G., JONES L.E., Density and surface tension of glass melts as a function of composition at 1400 °C, *Advances in Fusion & Processing of Glass II*, 287–298, Clare A.G., Jones L.E., Eds., Am. Ceram. Soc., Westerville (1998).
- [114] ANTONINI J.F., HOCHSTRASSER G., ACLOQUE P., Étude de l'interaction de la surface fraîche du verre et de la silice avec l'oxygène par spectrométrie de masse et par résonance paramagnétique électronique en ultravide, *Verres réfract.* 23 (2), 169–173 (1969).
- [115] HENSLER J.R., LELL E., *Proc. Ann. Meeting Int. Comm. Glass*, pp. 51–57, BATESON S., SADLER A.G., Eds. (1969).
- [116] DUFFY J.A., INGRAM M.D., Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (24), 6448–6454 (1971).
- [117] BATES T., Théorie du champ de ligand et spectres d'absorption des ions des métaux de transition dans les verres, in: *Modern aspects of the vitreous state*, vol. 2, MACKENZIE J.D. Ed., pp. 195–254, Butterworths, London (1962).
- [118] FOY D., NENNI M.D., PICON M., VICHY M., Ateliers de verriers antiques : un état de la question, *Verre* 7 (2), 66–71 (2001).
- [119] SCHREIBER H.D., KOZAK S.J., SCHREIBER C.W., WETMORE D.G., REITHMILLER M.W., Sulfur chemistry in a borosilicate melt, part III. Iron-sulfur interactions and the amberchromophore, *Glastech. Ber.* 49–60 (1990).

- [120] SCHREIBER H.D., SCHREIBER C.W., Polyselenide formation in borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 155, 209–220 (1993).
- [121] DOREMUS R.H., Optical properties of small gold particles, *J. Chem. Phys.* 40 (8), 2389–2396 (1964).
- [122] DURAN A., FERNANDEZ NAVARRO J.M., GARCIA SOLE J., AGULLO LOPEZ F., Étude par spectroscopie optique et RPE du processus de coloration dans les verres rubis au cuivre, *J. Mater. Sci.* 19, 1468–1475 (1984).
- [123] ARMISTEAD W.H., STOOKEY S.D., Photochromic silicate glasses sensitized by silver halides, *Science* 144, 50 (1964).
- [124] PAUL A., *Chemistry of glasses*, 2nd ed., pp. 276–348, CHAPMAN and HALLS, London (1990).
- [125] COMBES J.M., *Compositions de verre destinées à la fabrication de vitrages*, Saint-Gobain Vitrage, European patent 629179 (1993).
- [126] FANDERLIK I., Optical properties of glass, in: *Glass Science and Technology*, 5, Chap. 4, Elsevier, Amsterdam (1983).
- [127] BOLING N.L., GLASS A.J., OWYOUNG A., *IEEE J. Quant. Electron.* QE-14, 601 (1978).
- [128] RENAUD E., Marquage laser à l'intérieur des articles en verre, *Verre* 7 (3), 30–32 (2001).
- [129] DURET A., Thalès Laser lance un nouveau laser pour le micro-usinage de précision du verre, *Verre* 8 (5), 51 (2002).
- [130] MARGULIS W., OSTERBERG U., Second-harmonic génération in optical glass fibers, *JOSA B5* (2), 312 (1988).
- [131] DIANOV E.M., STARODUBOV D.S., Photoinduced second harmonic-generation in glasses and glass optical fibers, *Opt. Fiber Technol.* 1, 3 (1994).
- [132] MUELLER H., The theory of photoelasticity, *J. Am. Ceram. Soc.* 21, 27–33 (1938).
- [133] POCKELS F., Über die Änderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deformation, *Ann. Phys. Ser. IV*, 7, 745–771 (1902).
- [134] MOTT N.F., DAVIS E.A., *Electronic processes in non crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [135] KITTEL C., *Introduction to solid state physics*, 4th ed., Wiley, New York (1971).
- [136] ANDRE S., DEGIOVANNI A., A flash method for thermal characterisation of glass, XVth Congress International del Vidrio, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31-C 4, 111–116 (1992).

- [137] ROSSELAND, *Theoretical Astrophysics*, Oxford University Press, London (1936).
- [138] BANNER D., KLARSFELD S., Influence of composition upon apparent conductivity and emissivity of glass as a function of thickness and temperature, in: *Thermal conductivity*, CREMERS C.J., FINE H.A., Eds., pp. 539–551, Plenum Press, New-York (1990).
- [139] BLAZEK A., *Review of thermal conductivity data in glass*, I.C.G., Institut National du Verre, Charleroi, Belgium (1983).
- [140] CRANK J., *The mathematics of diffusion*, Oxford, Clarendon Press (1956).
- [141] DOREMUS R.H., *Glass Science*, p. 161, Wiley & sons (1973).
- [142] FRISCHAT G.H., Sodium diffusion in SiO<sub>2</sub> glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 528–530 (1968).
- [143] JOHNSON J.R., BRISTOW R.W., BLAU H.H., Diffusion of ions in some simple glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 165–172 (1951).
- [144] ANDERSON O.L., STUART D.A., Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (12), 573–580 (1954).
- [145] TERAI R., The mixed alkali effect in the Na<sub>2</sub>O—Cs<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 6 (2), 121–135 (1971).
- [146] TERAI R., Self-diffusion of sodium ions and electrical conductivity in sodium aluminosilicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 10, 146–152 (1969).
- [147] FRISCHAT G.H., Kationenselbstdiffusion in silicate Gläsern, *Glas-tech. Ber.* 44, 93–98 (1971).
- [148] FRISCHAT G.H., Evidence for calcium and aluminium diffusion in SiO<sub>2</sub> glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 625 (1969).
- [149] YINNON H., COOPER A.R., Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates, *Phys. Chem. Glasses* 21 (6), 204–211 (1980).
- [150] MIKKELSEN J.C. Jr, Self diffusivity of network oxygen in vitreous SiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 45 (11), 1187–1189 (1984).
- [151] BREBEC G., SEGUIN R., SELLA C., BEVENOT J., MARTIN J.C., Diffusion du silicium dans la silice amorphe, *Acta Metall.* 28, 327–333 (1980).
- [152] LACHARME J.P., C.R. Mesure par radio-isotopes des coefficients de diffusion de Na et K dans des verres type verre à glace avec remplacement partiel de Na<sub>2</sub>O par K<sub>2</sub>O, *Acad. Sci. Ser. C*, 270 (16), 1350–1353 (1970).

- [153] VARSHNEYA A.K., MILBERG M.E., Ion exchange in sodium borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (4), 165–169 (1974).
- [154] MATANO C., The relation between the diffusion coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system), *Jap. J. Phys.* 8, 109–113 (1933).
- [155] DUMAIS G., VARSHNEYA A.K., Influence of externally applied stresses on kinetics of ion exchange in glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (7), C165–166 (1985).
- [156] BURGGRAAF A.J., CORNELISSEN J., The strengthening of glass by ion exchange, *Phys. Chem. Glasses* 5 (5), 123 (1964).
- [157] GUILLEMET C., PIERRE-DIT-MÉRY J.M., BONNETIN A., Caractères de la diffusion du potassium dans un verre sodocalcique et influence de la substitution sur les propriétés des couches superficielles. *C.R. du Symposium sur la surface du verre et ses traitements modernes*, pp. 181–204, USCVC Charleroi (1967).
- [158] STARTSEV YU.K., Modeling of property variations of modified layers of glasses, xvith Congress International del Vidrio, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 123–127 (1992).
- [159] FINDAKLY T., Glass waveguides by ion exchange : a review, *Opt. Eng.* 24 (2), 244–250 (1985).
- [160] YAMANE M., ASAHARA Y., *Glasses for photonics*, Cambridge University Press (2000).
- [161] BURT R.C., La conductibilité électrique du verre, *J. Opt. Soc. Am.* 11, 87 (1925).
- [162] JAIN V., VARSHNEYA A.K., BIHUNIAK P.P., Transient and steady state ionic conductivity in type III fused silica, *Glastech. Ber.* 61 (11), 321–325 (1988).
- [163] CHARLES R.J., L'effet de mélange des alcalis dans les verres, *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 432–434 (1965).
- [164] TAYLOR H.E., An investigation of the dielectric relaxation exhibited by glass, *J. Soc. Glass Tech.* 41, 350 (1957), 43, 124 (1959).
- [165] NAMIKAWA H., *Multiple diffusion process in oxyde glasses. Researches of the electro-technical laboratory*, 757 (1975).
- [166] BARTON J.L., La relaxation diélectrique de quelques verres ternaires silice, oxyde alcalin, oxyde alino-terreux, *Verres réfract.* 20, 328–334 (1966).
- [167] DYRE J.C., SCHRODER T.B., Universality of ac conduction in disordered solids, *Rev. Mod. Phys.* 72, 873–892 (2000).

- [168] NAKAJIMA T., Correlation between electrical conduction and dielectric polarization in inorganic glasses, in: *Conference on electrical insulation and dielectric phenomena*, National Academy of Sciences, Washington DC, pp. 168–176 (1972).
- [169] SHELBY J.E., *Handbook of gas diffusion in solids and melts*, ASM Int. (1996).
- [170] HALLER W., BLACKBURN D.H., SIMMONS J.H., Miscibility gaps in alkali silicate binaries : data and thermodynamic interpretation, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (3), 120–126 (1974).
- [171] TOMOZAWA M., Phase separation in glasses, in: *Treatise on materials science and technology : glass*, II, vol. 17, Tomozawa M., Doremus R.H., Eds., Academic press, New-York (1979).
- [172] SHELBY J.E., Effect of phase separation on helium permeation, diffusion and solubility in sodium silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (5), 263–266 (1973).
- [173] BARTON J.L., MORAIN M., Étude optique de la réduction par l'hydrogène de couches superficielles de verre contenant de l'argent, in: *Symp. USCIV sur la surface du verre et ses traitements modernes*, Luxembourg (1987).
- [174] HAIR M.L., Hydroxyl groups on silica surface, *J. Non-Cryst. Solids* 19, 299 (1975).
- [175] MOULSON A.J., ROBERTS J.P., L'eau dans la silice vitreuse, *Trans. Faraday Soc.* 57 (7), 1208–1216 (1961).
- [176] ALEXANDER G.B., The solubility of amorphous silica in water, *J. Phys. Chem.* 58, 453 (1954).
- [177] PAUL A., *Chemistry of glasses*, 2nd ed., Chapman (1990).
- [178] LANFORD W.A., DAVIS K., LAMARCHE P., LAURSEN T., GROLEAU R., DOREMUS R.H., Hydratation of soda-lime glass, *J. Non-Cryst. Solids* 33, 249–266 (1979).
- [179] BUNKER B.C., ARNOLD G.W., DAY D.E., BRAY P.J., The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching, *J. Non-Cryst. Solids* 87, 226–253 (1986).
- [180] JOUAN A., La vitrification des déchets, *Verre*, 7 (5), 20–27 (2001).
- [181] VERNAZ E.Y., Long term behaviour of the French HLW glass in different disposal scenarios, *6th ESG Conférence* (2002).
- [182] RAWSON H., *Inorganic glass-forming systems*, Acad. Press, Londres (1967).

- [183] SMRCEK A., Batch and composition of typical bohemian glasses from 14th to 19th centuries, *Proc. 5th ESG Conference*, Prague (1999).
- [184] DELAUNAY-DESLANDES P., *Archives de l'Aisne*, série B (1758).
- [185] CHOPINET M.H., DE MÉRINGO A., Évolution des compositions de verre isolation, *Verre* 7 (2), 28–33 (2001).
- [186] NORDBERG M.E., MOCHEL E.L., GARFINKEL H.M., OLCOTT J.S., Strengthening by ion exchange, *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 215–219 (1964).
- [187] PINCUS A.G., *Glass compositions and methods of making same*, US Patent No. 2 359 789 (1964).
- [188] KURKJIAN C.R., PRINDLE W.R., Perspectives on the history of glass composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (4), 795–813 (1998).
- [189] TICK P.A., BORRELLI N.F., CORNELIUS L.K., NEWHOUSE M.A., Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications, *J. Appl. Phys.* 78, 6367 (1995).
- [190] POULAIN M., LUCAS J., Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium. Propriétés optiques d'un verre dopé au  $\text{Nd}^{3+}$ , *Mater. Res. Bull.* 10 (4), 243–246 (1975).
- [191] OVSHINSKY S.R., Reversible electrical switching phenomena in disordered structures, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1450–1453 (1968).
- [192] ADAM J.L., Évolution des verres optiques non-oxydes, *Verre* 7, 56–60 (2001).
- [192a] GONZALEZ-HERNANDEZ J., CHAO B.S., OVSHINSKY S.R., PAWLK D., GASIORWSKI P., Crystallization studies of Ge, Sb, Te Optical memory materials. *Appl. Phys. Communications* 11, 557–581 (1992).
- [193] HENCH L.L., SPLINTER R.J., ALLEN W.C., GREENLEE T.K. Jr, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mater. Res.* 2 (1), 117–141 (1972).
- [194] HENCH L.L., ETHRIDGE E.C., *An interfacial approach*, Acad. Press, New-York (1982).
- [195] HENCH L.L., WILSON J., Eds., *An introduction to bioceramics*, Singapore, World scientific publishing (1993).
- [196] YAMAMURO T., *A-W glass-ceramic: clinical applications*, in: [180].
- [197] KLEMENT W., WILLEMS R.H., DUWEZ P., *Nature* 187, 869 (1960).
- [198] CHEN H.S., Glassy metals, *Rep. Prog. Phys.* 43, 354 (1980).
- [198a] LU Z.P., LIU C.T., PORTER W.D., Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses, *Appl. Phys. Lett.* 83 (13), 2571–83 (2003).

- [199] CHOPINET M.H., Évolution des alcalins dans les mélanges vitrifiables depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle, *Verre* 9 (6), 38–45 (2004).
- [200] CONROY A.R., MANRING W.H., BAUER W.C., The role of sulfate in the melting of glass batch, in: *The glass industry*, p. 84 (1966).
- [201] FERLIN T., Gaz de France, verrerie du Languedoc : un partenariat technique pour une première en France, 360 t/j de verre d'emballage en oxycombustion, *Verre* 7 (6), 45–49 (2001).
- [202] ILLY F., BORDERS H., JOSHI M., ZUCHELLI P., JURCIK B., Processes for heat recovery and energy savings in oxy-fired glass furnaces: a technology survey, *Int. Glass J.* 96, 65–72 (1998).
- [203] SIMS R., Technologie de fusion du verre SORG, *Verre* 8 (3), 32–38 (2002).
- [203a] ROUX J.M. Contribution des réfractaires aux économies d'énergie de fusion du verre. *Verre* 7 (6), 56–61 (2002).
- [204] TACKELS G., Les différentes options pour réduire les émissions de NOx en verrerie, *Verre* 7 (1), 34–41 (2001).
- [205] European Commission. *Integrated pollution prevention and control*. Reference document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry (dec. 2001).
- [206] HARDEN D.B., Domestic window glass : roman, saxon and medieval, in: *Studies in building history*, Londres, pp. 39–63 (1961).
- [207] MUSPRATT S., *Chemistry as applied to arts and manufactures* (1854–1862).
- [208] BARRELET J., *La verrerie en France de l'époque gallo-romaine à nos jours*, 42, Paris Larousse (1955).
- [209] COCHIN A., *La manufacture des glaces de Saint-Gobain de 1665 à 1865*, pp. 118–121, Paris (1865).
- [210] CHASSEVENT, Fabrication mécanique des bouteilles, *Le génie civil* (1890–1891).
- [211] HENRIVAUX J., *La verrerie au XX<sup>e</sup> siècle*, Geisler, Paris (1911).
- [212] ENGLISH S., The Ashley bottle machine : an historical note, *J. Soc. Glass Technol.* 7, 324 (1923).
- [213] THÉBAULT, La fabrication mécanique du verre creux, *Glaces et verres* 81 (1945).
- [214] OWENS M.J., *Glass shaping machine Owens*, US Patent 766768 (1904).
- [215] DOUGLAS R.W., FRANK S., *An history of glass making*, G.T. Foulis and Co, Ltd, London (1972).

- [215a] TRIER W., GIEGERICH W., *Glass Machines*, Springer-Verlag (éd.) (1969).
- [216] PILKINGTON A., Float: an application of science, analysis, and judgement, *Glass Technol.* 12 (4) (1971).
- [217] LANGMUIR I., Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films, *J. Chem. Phys.* 1, 756–776 (1933).
- [218] MIYAUCHI M., NAKJIMA A., FUJISHIMA A., HASHIMOTO K., WATANABE T., Photoinduced surface reactions on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  films : photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity, *Chem. Mater.* 12 (20), 3 (2000).
- [219] HARRIS C.S., Self-cleaning windows produced using titanium dioxide coatings, *Glass Res.* 12 (1 et 2), 32 (2002).
- [220] KAO C.K., HOCKHAM G.A., Dielectric fibre surface waveguide for optical frequencies, *Proc. IEE* 113, 1151 (1966).
- [221] MAURER R., BECK D., SCHULTZ P., *Optical wave guide fibers*, US Patent No. 3711262 (1970).
- [222] OLSHANSKY R., Propagation in glass optical wave-guides, *Rev. Mod. Phys.* 51 (2), 341 (1979).
- [223] GASCA L., Fibres optiques de spécialité : une réponse aux limites des fibres optiques de transmission, *Verre* 8 (2), 40–48 (2002).



# L'alternative cristal – liquide surfondu

Il est généralement admis qu'un liquide, quelle que soit sa composition, peut parvenir, en se refroidissant, à franchir la température de fusion  $T_f$  en évitant de cristalliser, à condition que la vitesse de refroidissement soit suffisamment élevée et d'autant plus facilement que le liquide est plus visqueux.

C'est l'objet des théories « cinétiques » de tenter de quantifier l'aptitude d'un liquide à éviter l'arrangement périodique des atomes que requiert la cristallisation.

L'expérience montre que la cristallisation n'est pas une transformation qui affecte uniformément tout le volume d'un liquide mais plutôt le développement progressif d'un réseau ordonné à partir de « germes » discrets.

Depuis Tammann [1], on distingue deux étapes dans le processus de cristallisation au-dessous de la température de fusion. Au cours de la première étape, qu'on appelle germination, ou nucléation ou incubation, des agrégats d'atomes qui peuvent être ordonnés, s'édifient à la faveur de l'agitation thermique. Ces agrégats peuvent soit régresser et disparaître, soit croître jusqu'à une taille critique. S'ils atteignent cette taille critique, ils ne disparaissent plus et ne peuvent que croître. On les appelle alors des **germes** ou **embryons**. Les germes précurseurs du cristal ont une structure périodique mais contrairement au cristal ils ne présentent pas une forme polyédrique particulière.

La formation des germes peut être grandement facilitée au contact des parois des creusets ou à la surface d'impuretés solides. On parle alors de nucléation **hétérogène**. En l'absence de ces sources d'incubation artificielles, on dit que la nucléation est **homogène**.

Les germes sont très petits et ne peuvent être détectés directement. On détermine habituellement leur concentration par une expérimentation complexe consistant à effectuer un traitement thermique à la température choisie, à tremper l'échantillon pour figer les germes et à le réchauffer à une température où les germes peuvent grossir jusqu'à une taille observable sans varier en nombre. La fréquence de nucléation  $I$  (c'est-

à-dire le nombre de germes produits par unité de temps dans l'unité de volume) est obtenue en divisant la concentration des germes par la durée du traitement à la température de germination.

La seconde étape, ou croissance cristalline, s'opère à partir des germes existants par captation des atomes du liquide à l'interface liquide-germe.

Si aucun germe ne se forme, la croissance cristalline ne peut se produire et la substance reste liquide. Même s'il existe des germes, il arrive qu'ils n'aient pas le temps de se développer et qu'ils restent de très petite taille en n'occupant qu'une infime partie du système, ce qui les rend impossibles à détecter. Dans ce cas également, on dira qu'on a toujours affaire à un liquide.

Pour estimer dans quelles conditions un liquide parviendra, en se refroidissant, à éviter la cristallisation, on calcule pour ce liquide, la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température. Puis l'on combine les valeurs obtenues pour en déduire la fraction volumique occupée par les cristaux à la suite d'une histoire thermique donnée.

Nous allons examiner ces étapes successives.

## 1. La nucléation

Afin d'obtenir une expression de la fréquence de nucléation, on fait l'hypothèse que pour former des germes, deux barrières énergétiques doivent être franchies [2] : une barrière « thermodynamique » qui correspond à la variation d'enthalpie libre résultant de la présence de l'agrégat au sein du liquide, et une barrière « cinétique » qui est l'énergie d'activation à surmonter pour qu'un atome du liquide franchisse l'interface liquide-agrégat.

Si la température est inférieure à la température de fusion  $T_f$ , l'apparition d'un agrégat dans le liquide met en jeu deux phénomènes qui agissent en sens opposés : d'une part la formation exothermique d'une structure cristalline et d'autre part l'apparition d'une interface perturbée liquide-solide de forte énergie.

### 1.1. Nucléation homogène

Envisageons d'abord le cas le plus simple. Nous supposons que l'agitation thermique a permis l'édification d'un agrégat ordonné dont la composition est la même que celle du liquide. La forme sphérique est la plus probable car elle minimise l'énergie interfaciale. Si le rayon de l'agrégat est  $r$ , le travail  $w$  nécessaire à sa formation vaut :

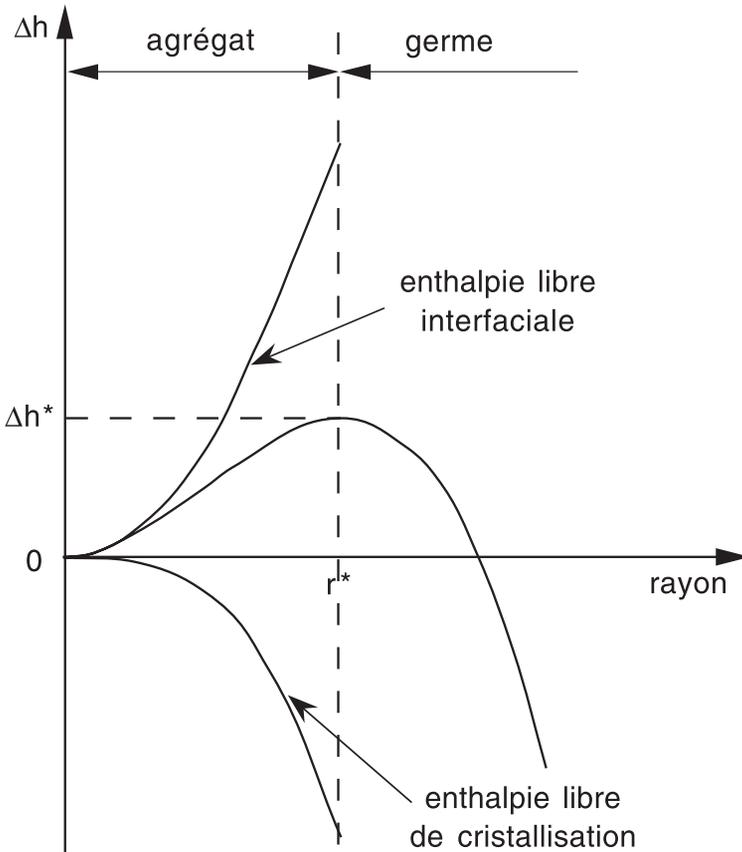
$$w = 4\pi r^2 \sigma_{LC} + \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta G_C}{V} \quad (\text{A1.1})$$

où  $\sigma_{LC}$  est l'énergie interfaciale liquide-cristal par unité d'aire,  $\Delta G_C$  la différence d'enthalpie libre entre une mole de cristal et une mole de liquide et  $V$  est le volume molaire du liquide.

$\Delta G_C$  est négative au-dessous de  $T_f$ .

$-\Delta G_C/V$  a la dimension d'une pression. Par analogie avec le processus de nucléation de bulles au sein d'un liquide, on peut dire que tout se passe comme s'il régnait, à l'intérieur de l'agrégat, une compression isostatique valant  $-\Delta G_C/V$ . C'est la force motrice de la nucléation tandis que la tension interfaciale s'oppose à elle.

Pour les plus petites valeurs de  $r$  (Fig. A1.1),  $w$  augmente avec  $r$ , ce qui signifie que l'agrégat n'est pas stable. Pour de grandes valeurs de  $r$  au contraire, l'énergie libre volumique l'emporte et l'agrégat est stable.



**FIG. A1.1.** Travail à fournir pour la formation d'un agrégat/germe sphérique au-dessous de la température de liquidus.

$w$  passe par un maximum pour

$$\frac{dw}{dr} = 8\pi r^* \sigma_{\text{LC}} + 4\pi r^{*2} \frac{\Delta G_{\text{C}}}{V} = 0$$

soit pour

$$r^* = \frac{-2\sigma_{\text{LC}}V}{\Delta G_{\text{C}}} \quad (\text{A1.2})$$

$r^*$  est le rayon critique de nucléation. Il est inversement proportionnel à  $\Delta G_{\text{C}}$ .

Pour  $r \geq r^*$ , l'agrégat est stable, il est devenu « germe ».

$w$  prend pour  $r = r^*$  la valeur

$$w^* = \frac{4}{3}\pi r^{*2} \sigma_{\text{LC}} = \frac{16\pi\sigma_{\text{LC}}^3}{3} \left( \frac{V}{\Delta G_{\text{C}}} \right)^2 \quad (\text{A1.3})$$

qui est la hauteur de la barrière thermodynamique à franchir pour la nucléation homogène.

Pour un petit sous-refroidissement, si on suppose que la chaleur molaire de fusion  $\Delta H_{\text{f}}$  varie peu avec la température, on peut écrire approximativement :

$$\Delta G_{\text{C}} \approx -(T_{\text{f}} - T) \frac{\Delta H_{\text{f}}}{T_{\text{f}}}. \quad (\text{A1.4})$$

En reportant cette valeur de  $\Delta G_{\text{C}}$  dans (A1.2) et (A1.3), on obtient respectivement :

$$r^* = \frac{2\sigma_{\text{LC}}VT_{\text{f}}}{(T_{\text{f}} - T)\Delta H_{\text{f}}} \quad (\text{A1.5})$$

$$w^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{LC}}^3}{3} \left[ \frac{VT_{\text{f}}}{(T_{\text{f}} - T)\Delta H_{\text{f}}} \right]^2. \quad (\text{A1.6})$$

On voit d'après (A1.5) que le rayon critique  $r^*$  prend des valeurs très élevées au voisinage de  $T_{\text{f}}$ . Or, la probabilité pour qu'un agrégat rassemblant plus d'une centaine d'atomes (soit  $r \approx 1$  nm) se forme spontanément dans le liquide par agitation thermique est infiniment faible. La nucléation homogène ne peut donc se produire qu'au-delà d'un sous-refroidissement qui, typiquement, est de l'ordre de 100 K (Fig. A1.2).

## 1.2. Nucléation hétérogène

Dans la réalité, il y a toujours au sein du liquide des impuretés solides qui vont jouer un véritable rôle de catalyseur en servant de substrat pour la nucléation et en réduisant l'énergie interfaciale (Fig. A1.3).

Appelons  $\theta$  l'angle de mouillage entre le substrat, le liquide et le cristal. L'apparition de l'agrégat implique la production d'une énergie constituée,

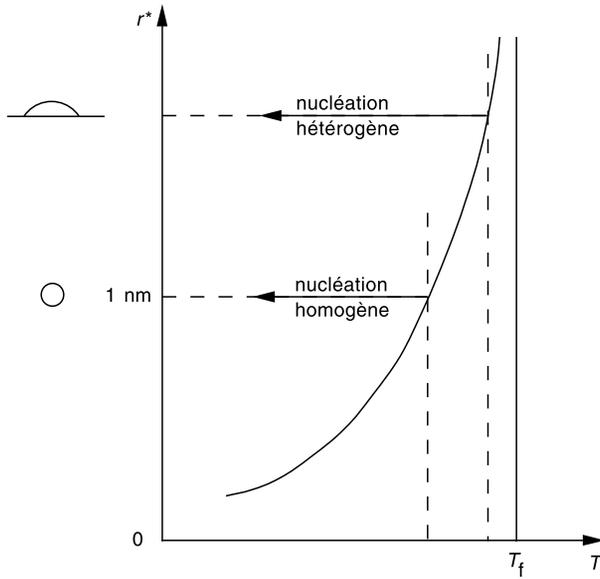


FIG. A1.2. Domaines de nucléation.

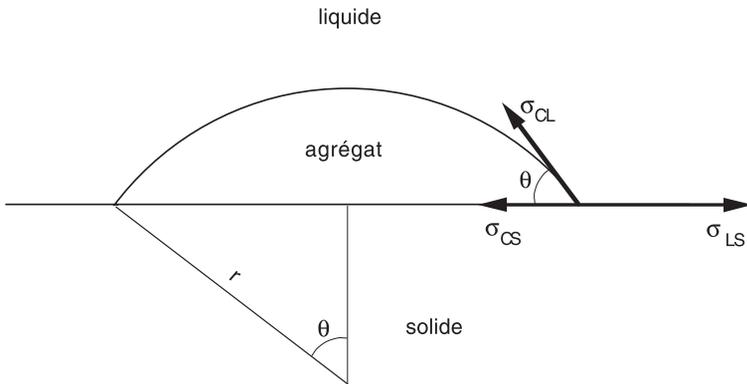


FIG. A1.3. Nucléation hétérogène.

comme pour la nucléation homogène, de la somme d'un terme de surface et d'un terme de volume. Si l'agrégat est une calotte sphérique de rayon  $r$ , le terme de surface vaut :

$$s\sigma_{LC} + \pi r^2 (\sigma_{CS} - \sigma_{LS}) \sin^2\theta$$

où  $\sigma_{LC}$ ,  $\sigma_{CS}$ ,  $\sigma_{LS}$  sont respectivement les énergies de surface des interfaces entre le cristal et le liquide, le cristal et le substrat, le substrat et le liquide et où  $s$  est l'aire de la calotte au contact du liquide.

Le terme de volume est  $v\Delta G_C/V$  où  $v$  est le volume de la calotte sphérique.

L'énergie totale produite est donc :

$$w = v \frac{\Delta G_C}{V} + s\sigma_{LC} + \pi r^2 (\sigma_{CS} - \sigma_{LS}) \sin^2 \theta. \quad (\text{A1.7})$$

Mais puisque les énergies d'interface sont aussi des tensions superficielles, l'équilibre des forces au bord de la calotte doit satisfaire à la loi de Young :

$$\sigma_{LS} = \sigma_{CS} + \sigma_{LC} \cos \theta \quad (\text{A1.8})$$

et d'autre part :

$$s = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A1.9})$$

$$v = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (\text{A1.10})$$

En remplaçant dans (A1.7)  $s$  et  $v$  par leurs expressions en fonction de  $r$  et  $\theta$ , en tenant compte de (A1.8) et en différentiant (A1.7) par rapport à  $r$  on obtient la valeur du rayon critique

$$r^* = -2\sigma_{LC} \frac{V}{\Delta G_C}$$

qui est identique à celle obtenue dans le cas de la nucléation homogène (équation (A1.2)).

Mais on trouve pour la valeur correspondante de la barrière thermodynamique de la nucléation hétérogène :

$$w^* = \frac{16}{3} \pi \sigma_{LC}^3 \left( \frac{V}{\Delta G_C} \right)^2 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}. \quad (\text{A1.11})$$

On a donc, pour un même sous-refroidissement :

$$w_{\text{hétéro}}^* = w_{\text{homo}}^* \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}. \quad (\text{A1.12})$$

Si  $\theta = 0$  le mouillage est total et  $w_{\text{hétéro}}^* = 0$ .

Si  $\theta = 90^\circ$  le mouillage est partiel et  $w_{\text{hétéro}}^* = w_{\text{homo}}^*/2$ .

Si  $\theta = 180^\circ$  il y a absence de mouillage et  $w_{\text{hétéro}}^* = w_{\text{homo}}^*$ . La présence de substrat est, dans ce cas, sans conséquence sur la nucléation.

On peut comparer les sous-refroidissements ( $T_f - T_{\text{hétéro}}$ ) et ( $T_f - T_{\text{homo}}$ ) juste nécessaires à la nucléation de deux agrégats de même volume, l'un dans un liquide pur, l'autre dans un liquide contenant des impuretés pour lesquelles l'angle de mouillage est  $\theta$ . À partir des équations (A1.2), (A1.4) et (A1.10) on obtient (Fig. A1.4) :

$$\frac{T_f - T_{\text{hétéro}}}{T_f - T_{\text{homo}}} = \frac{\Delta G_{\text{hétéro}}}{\Delta G_{\text{homo}}} = \frac{r_{\text{homo}}}{r_{\text{hétéro}}} = \left[ \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{4} \right]^{1/3}. \quad (\text{A1.13})$$

On voit d'après (A1.13) que le sous-refroidissement nécessaire à la nucléation est toujours inférieur en présence d'impuretés (sauf si  $\theta = 180^\circ$ ).

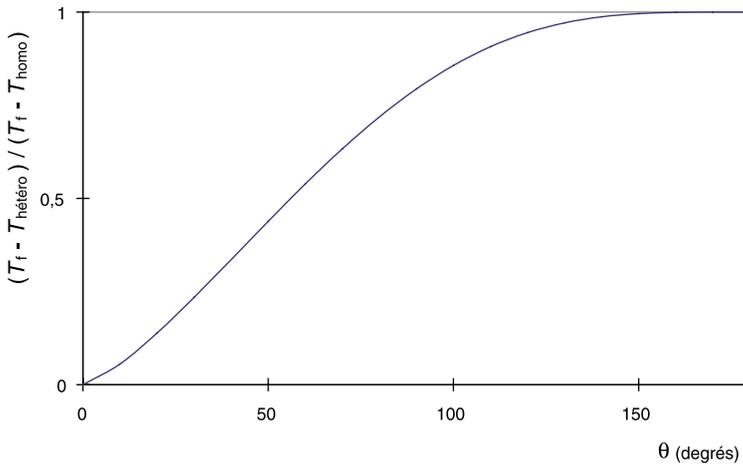


FIG. A1.4. Influence de l'angle de mouillage sur la nucléation.

Le mouillage total supprime la barrière thermodynamique à la nucléation. Il implique que le substrat soit constitué d'un réseau atomique dont la maille soit quasiment identique à celle du cristal naissant. L'orientation de ce dernier est imposée par celle du réseau du substrat et sa croissance est dite **épitaxiale**.

### 1.3. Fréquence de nucléation

La fréquence de production  $I$  d'agrégats critiques dans l'unité de volume est proportionnelle à l'exponentielle du travail  $w^*$  qu'il faut fournir pour créer ces agrégats :

$$I \propto \frac{N}{V} \exp\left(\frac{-w^*N}{RT}\right)$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro.  $w^*$  prend la valeur donnée par (A1.6) ou par (A1.11) selon que la nucléation est homogène ou hétérogène.

Mais  $I$  dépend également de la vitesse à laquelle s'effectue le réarrangement des atomes ou molécules à l'interface c'est-à-dire la réorientation des liaisons et peut-être aussi leur rupture et leur reconstruction après un déplacement de masses. Appelons  $\Delta E$  l'enthalpie libre d'activation molaire correspondante et  $v$  la fréquence des vibrations atomiques.  $I$  peut s'écrire :

$$I = \frac{Nv}{V} \exp\left(\frac{-w^*N}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right). \quad (\text{A1.14})$$

Il est logique d'admettre que  $\Delta E$  peut être assimilée à l'énergie d'activation du coefficient de diffusion donné par :

$$D = v\lambda^2 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (\text{A1.15})$$

où  $\lambda$  est la distance de saut atomique.

On relie en outre souvent  $D$  à la viscosité  $\eta$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{A1.16})$$

où  $k = R/N$  est la constante de Boltzmann.

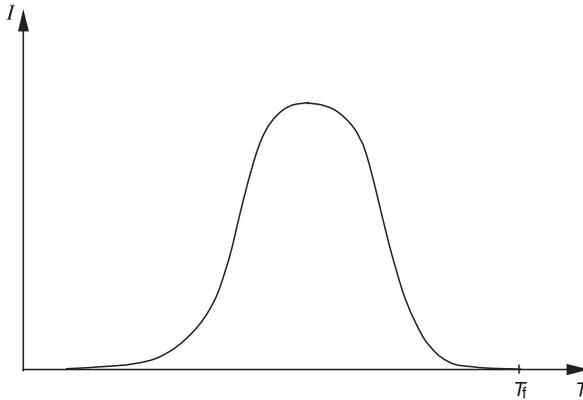
Tenant compte de (A1.15) et (A1.16), on obtient finalement :

$$I = \frac{RT}{3\pi V\lambda^3\eta} \exp\left(\frac{-w^*N}{RT}\right). \quad (\text{A1.17})$$

Lorsque  $T$  est très voisin de  $T_f$ ,  $w^*$  est très élevé et  $I$  reste très petit. Pour des valeurs plus élevées du sous-refroidissement,  $w^*$  diminue et  $I$  augmente. Mais la viscosité s'élevant  $I$  passe par un maximum pour tendre ensuite vers zéro. La Figure A1.5 montre schématiquement l'allure théorique générale de la courbe représentative  $I(T)$  qui a une forme en cloche.

## 1.4. Résultats expérimentaux

Lorsque la composition du cristal est la même que celle du liquide, plusieurs auteurs [3–6] se sont efforcés d'obtenir des résultats expérimentaux. Deux types de méthodes ont été mises en œuvre selon les températures de nucléation. Aux températures les plus élevées, c'est-à-dire au-dessus de la température du maximum de nucléation, un seul traitement thermique est appliqué. Après nucléation et refroidissement, on découpe à travers l'échantillon des lames minces polies et l'on mesure sur ces lames par microscopie optique le nombre de cristaux par unité de volume. Aux températures de nucléation plus basses, on procède à

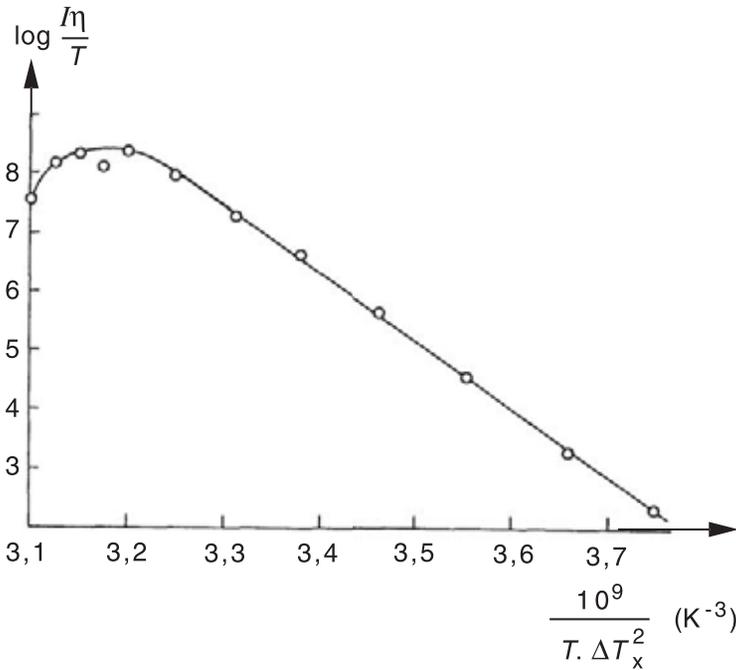


**FIG. A1.5.** Schéma de la courbe représentative de la variation de la fréquence de la nucléation en fonction de la température.

un double traitement thermique : après le traitement de nucléation à la température  $T_N$ , le verre est chauffé pendant un temps bref à une température  $T_D$  plus élevée où les germes se développent de manière à atteindre une taille observable au microscope optique. Il est évidemment nécessaire qu'à  $T_D$ , d'une part le taux de nucléation soit négligeable et que d'autre part les germes ne se redissolvent pas. Kalinina *et al.* [7] ont pu constater que ces conditions sont remplies si la durée du traitement de nucléation à  $T_N$  est suffisamment longue.

Pour confronter l'expérience à la théorie, il est commode de porter  $\log(I\eta/T)$  en fonction de  $1/(T_f - T)^2 T$ , en donnant à  $T$  les valeurs de  $T_N$  (Figs. A1.6 et A1.7). La pente des droites obtenues permet, lorsqu'on suppose vérifiées les équations (A1.6) et (A1.17), de calculer une valeur numérique de  $\sigma_{LC}$ . Dans le cas des disilicates alcalins ainsi que pour les compositions  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{CaO}$ , 3  $\text{SiO}_2$  et 2  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , 3  $\text{SiO}_2$ , les fréquences de nucléation expérimentales conduisent à des valeurs de  $\sigma_{LC}$ , de l'ordre de  $0,2 \text{ J.m}^{-2}$ , en bon accord avec d'autres estimations de cette grandeur [8]. On peut en conclure que, pour ces compositions, la nucléation homogène s'effectue naturellement dans la masse du liquide.

Lorsque le liquide et la phase qui précipite n'ont pas la même composition, la courbe  $I(T)$  a encore une forme en cloche mais les résultats expérimentaux sont plus difficiles à modéliser puisque la composition du liquide est modifiée par la formation des germes. On peut toutefois s'appuyer qualitativement sur la théorie précédente (équations (A1.4), (A1.6) et (A1.17)) en remplaçant  $T_f$  par la température de liquidus  $T_L$ . Les résultats expérimentaux s'interprètent alors en fonction des variations de  $T_L$ ,  $\eta$  et  $\sigma_{LC}$  [10].



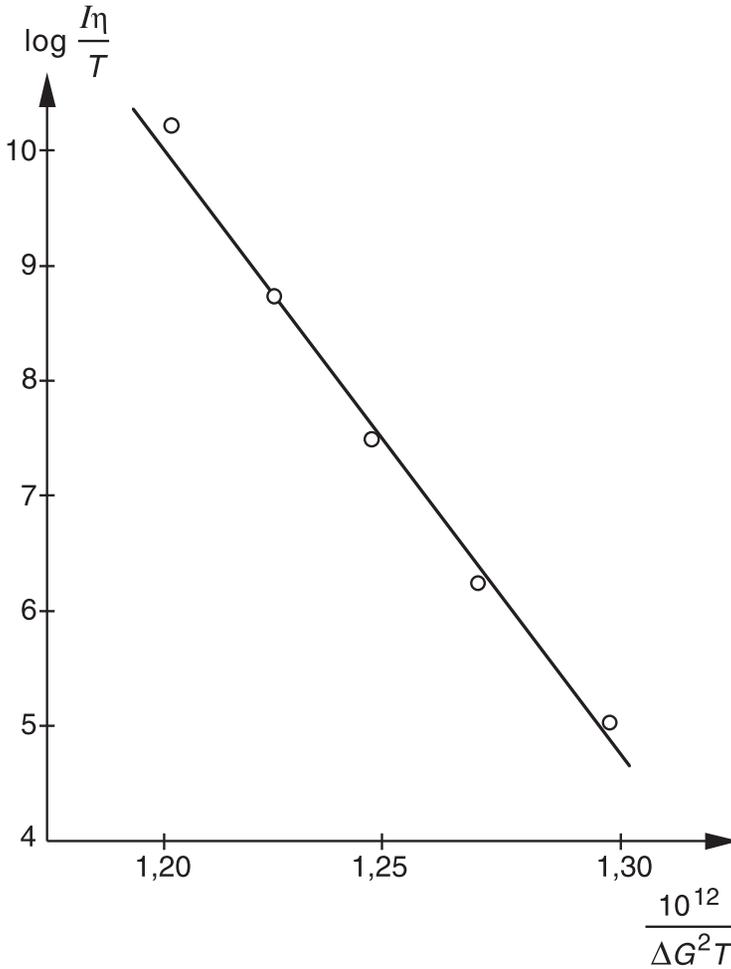
**FIG. A1.6.** Influence de la température sur la fréquence de la nucléation composition :  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $I$  en  $\text{mm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\eta$  Pa.s,  $T$  en K); d'après [8].

Dans des liquides surfondus faisant partie du ternaire  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , on a pu observer au cours du temps, par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie Raman, l'évolution de la composition de germes de taille nanométrique. La non stoechiométrie de ces phases « métastables » par rapport à l'anorthite, paraît directement liée aux grandes différences de mobilité des cations [11].

## 1.5. Agents de nucléation

Diverses catégories de substances ajoutées en petites quantités à la composition du mélange vitrifiable peuvent jouer le rôle de catalyseur. On les appelle agents de nucléation.

L'utilisation de métaux comme Cu, Ag, Au et Pt est bien connue pour élaborer les vitrocéramiques [12]. Ces éléments sont solubles dans le liquide verrogène à haute température. Lors du refroidissement, ils précipitent sous forme d'agrégats de dimension nanométrique. On a proposé diverses interprétations pour expliquer l'efficacité des catalyseurs



**FIG. A1.7.** Influence de la température sur la fréquence de la nucléation composition :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $I$  en  $\text{mm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\eta$  en Pa.s,  $\Delta G$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T$  en K); d'après [9].

métalliques, notamment par la réduction de l'angle de mouillage, mais la question reste encore très controversée [10].

Par ailleurs la présence de composés non métalliques comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et divers fluorures et sulfures permettent la nucléation dans le volume du liquide [12]. Il semble que, tout au moins pour certaines compositions, ils facilitent une séparation de phases. L'une des phases ayant un liquidus particulièrement élevé, il en résulterait pour cette phase une réduction sensible de la hauteur de la barrière thermodynamique à la nucléation.

L'eau est un agent de nucléation particulier. Il semble qu'on puisse expliquer son rôle par la réduction de la barrière cinétique à la nucléation résultant d'une diminution de la viscosité [10].

## 2. La croissance des cristaux

On commencera par examiner le cas le plus simple, celui où les compositions du liquide et du cristal sont les mêmes.

Lorsque la dimension du germe a dépassé la taille critique et que le cristal se développe, la tension interfaciale ne joue plus qu'un rôle négligeable. En revanche, pour quitter le liquide, les atomes doivent toujours briser leurs liaisons avec leurs voisins. La barrière énergétique  $\Delta E$  à franchir est celle que nous avons déjà considérée dans la section sur la nucléation. Des atomes quittent aussi le solide pour rejoindre le liquide mais ils sont en moins grand nombre, car ils sont dans des puits de potentiel plus profonds de  $-\Delta G_C$  (Fig. A1.8). Selon la théorie des états de transition, la vitesse de croissance  $v$  du cristal résulte de la superposition des deux mouvements :

$$v = f\lambda v \left[ \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E - \Delta G_C}{RT}\right) \right] \quad (\text{A1.18})$$

où  $f$  est la fraction de la population des sites qui, à l'interface, est géométriquement capable d'accepter ou de relâcher un atome ou une molécule.  $v$  peut s'écrire :

$$v = f\lambda v \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_C}{RT}\right) \right] \quad (\text{A1.19})$$

et en introduisant la viscosité  $\eta$ , il vient à partir de (A1.15) et (A1.16) :

$$v = \frac{fkT}{3\pi\lambda^2\eta} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_C}{RT}\right) \right]. \quad (\text{A1.20})$$

Soit, en tenant compte de (A1.4),

$$v = \frac{fkT}{3\pi\lambda^2\eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(T_f - T)\Delta H_f}{RT T_f}\right) \right]. \quad (\text{A1.21})$$

On voit que le modèle conduit à une vitesse nulle quand  $T = T_f$ . À première vue, les résultats expérimentaux s'accordent avec la théorie. À titre d'exemple, la Figure A1.9 montre la variation de la vitesse de croissance de la cristobalite dans le liquide  $\text{SiO}_2$  [13].  $v$  passe par un maximum puis tend vers zéro aux basses températures ce qui s'explique par la forte croissance de la viscosité.

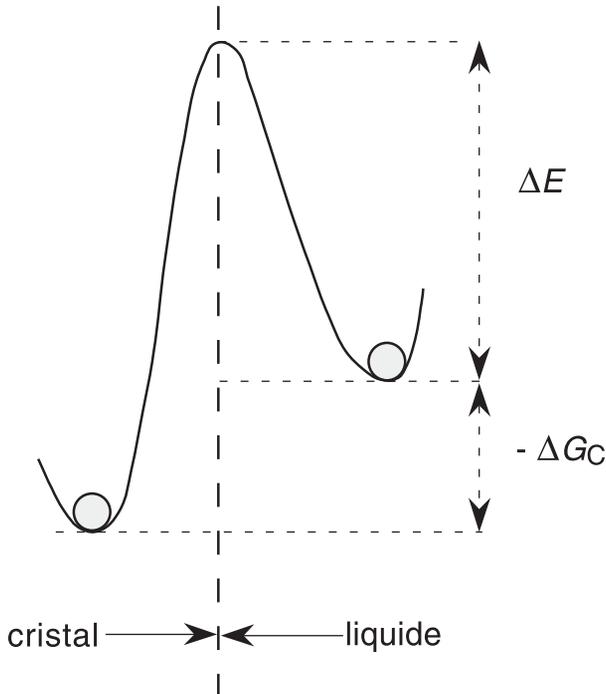


FIG. A1.8. Energie libre à la frontière cristal – liquide.

Pour de petits sous-refroidissements, on peut écrire :

$$v = \frac{f (T_f - T) \Delta H_f}{3 \pi N T_f \lambda^2 \eta} \quad (\text{A1.22})$$

Ainsi, lorsqu'un système liquide-cristal satisfait à ce modèle, on devrait constater expérimentalement, pour de petits sous-refroidissements, que  $v\eta$  est proportionnel à  $T_f - T$ . En réalité on observe des comportements très variés (Fig. A1.10) et il apparaît que le paramètre qui joue un rôle décisif est la variation d'entropie résultant du changement de phase :  $\Delta S_f = \Delta H_f / T_f$  [14].

Très schématiquement on peut dire que, lorsque  $\Delta S_f / R < 6$ , il n'y a pas de barrière énergétique importante qui s'oppose à l'avance de l'interface, quelle que soit l'orientation. L'interface est « rugueuse » à l'échelle atomique car les atomes arrivant ont un grand choix pour se fixer sur le cristal puisque tous les sites de l'interface sont des sites de croissance équivalents du point de vue énergétique. C'est ainsi que l'interface s'étend sur plusieurs couches atomiques. Cette configuration correspond bien au modèle théorique qui a été considéré jusqu'ici et on observe effectivement,

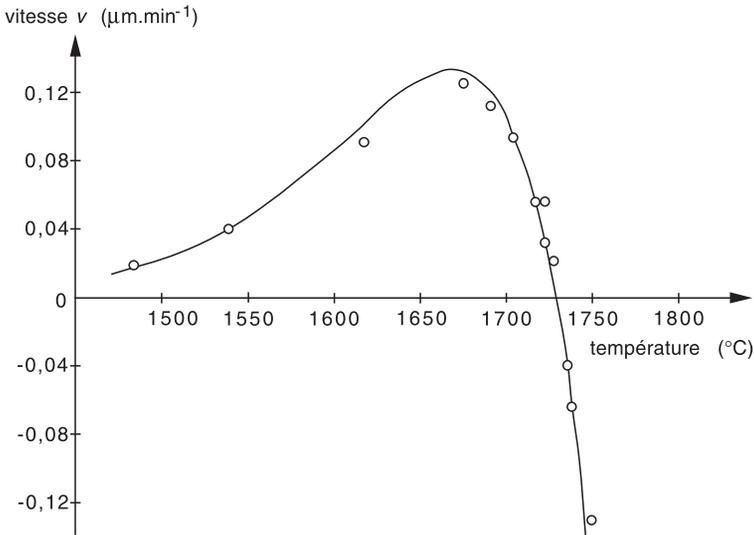


FIG. A1.9. Vitesse de croissance de la cristobalite dans la silice fondue ; d'après [13].

au voisinage de  $T_f$ , une croissance linéaire de  $v\eta$  en fonction de  $T_f - T$  (Fig. A1.10). On appelle ce mode de croissance la croissance « normale » du cristal.

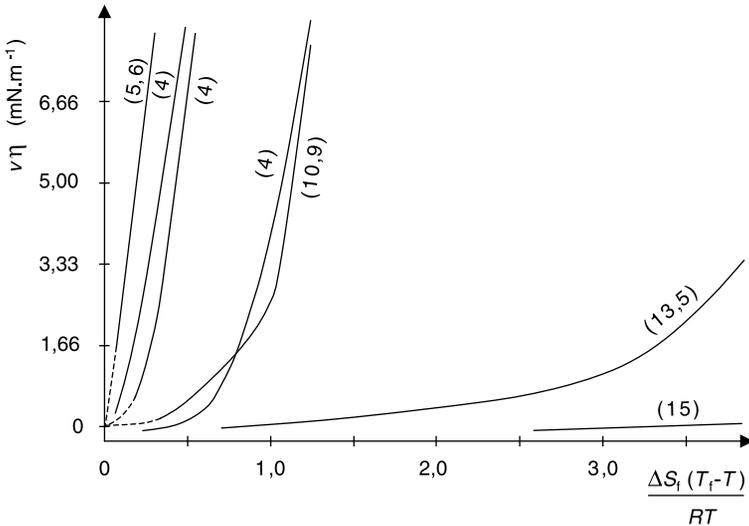
Lorsqu'au contraire  $\Delta S_f/R > 6$ , la barrière énergétique pour la croissance du cristal est élevée. Elle varie selon l'orientation et, au lieu de se disposer de manière aléatoire, les nouveaux atomes qui arrivent ont tendance à se placer le long des marches existantes pour compléter la dernière couche. Un exemple classique de ce processus est la croissance « en vis ». L'interface est dite atomiquement « lisse ». Ce mécanisme de croissance est plus lent que le précédent. La fraction de sites disponibles, c'est-à-dire ceux qui forment les marches, est fonction de la température [15] :

$$f \approx \frac{T_f - T}{2\pi T_f} \quad (\text{A1.23})$$

et puisque  $f$  n'est plus constant, on n'observe plus de proportionnalité entre  $v\eta$  et  $T_f - T$  (Fig. A1.10).

Pour plus de détails on pourra se reporter à l'article de revue de Uhlmann [16].

Dans la pratique, la composition du cristal diffère la plupart du temps sensiblement de celle du liquide. La croissance est alors limitée plutôt par la diffusion des atomes dans le liquide que par les barrières énergétiques à l'interface [16]. Si l'échelle du champ de diffusion ne change pas au cours du temps, la vitesse de croissance demeure indépendante



**FIG. A1.10.** Influence de la température sur la vitesse de cristallisation pour des compositions ayant différentes entropies de fusion  $\Delta S_f$  (les valeurs entre parenthèses sont celles de  $\Delta S_f/R$ ); d'après [16].

du temps même lorsque la diffusion est le phénomène dominant. C'est le cas lorsque les cristaux sont des fibres qui croissent dans du liquide neuf de composition constante ou lorsqu'ils ont la forme d'ellipsoïdes dont le rayon de courbure au sommet reste constant.

Souvent, plusieurs variétés cristallines se développent simultanément au sein du liquide. La Figure 1.4 montre les variations de la vitesse de croissance, en fonction de la température, des wollastonite  $\alpha$  et  $\beta$  et de la dévitrite dans un liquide de composition silico-sodo-calciue industrielle pour verre d'emballage.

### 3. Les diagrammes temps-température-transformation

Lorsqu'on connaît, pour une certaine composition, la fréquence de nucléation  $I$  et la vitesse de croissance des cristaux  $v$  à chaque température, il devient possible de déterminer, à l'issue d'un régime de refroidissement connu, la fraction  $X$  du volume occupée par le cristal. Pour cette

évaluation, on utilise généralement l'expression [17] :

$$X = 1 - \exp \left[ - \int_0^t I \left( \int_{t'}^t v d\tau \right)^3 dt' \right] \quad (\text{A1.24})$$

où  $I$  et  $v$  sont des fonctions du temps par l'intermédiaire de leur dépendance vis-à-vis de la température. Dans le cas particulier d'un traitement isotherme, équation (A1.24) prend une forme simple :

$$X = 1 - \exp \left[ \frac{-\pi I v^3 t^4}{3} \right] \quad (\text{A1.25})$$

et si la durée  $t$  est suffisamment brève pour que l'exposant reste petit

$$X \approx \frac{\pi I v^3 t^4}{3}. \quad (\text{A1.26})$$

Prenant en compte la fonction expérimentale  $v(T)$  et en utilisant la fonction calculée  $I(t)$  combinée à des mesures de viscosité, on peut construire la courbe donnant le temps de séjour  $t$  qui, dans un traitement isotherme, est nécessaire pour obtenir une fraction  $X$  de cristaux, qu'on prend le plus souvent égale à  $10^{-6}$ . C'est l'ordre de grandeur des limites de détection des cristaux. Compte tenu de ce que  $t$  est proportionnel à  $X^{1/4}$ , on voit que le choix de la valeur de  $X$  n'a pas une grande incidence sur  $t$ . La courbe obtenue est appelée « diagramme temps-température-transformation » ( $T$ - $T$ - $T$ ). La Figure A1.11 montre la courbe ( $T$ - $T$ - $T$ ) relative à la formation de la cristobalite dans  $\text{SiO}_2$  lorsque la nucléation est homogène [18]. Cette courbe a été obtenue à l'aide des équations (A1.6), (A1.17), (A1.21) et (A1.26), en utilisant les données de viscosité de Fontana et Plummer [19] et en prenant  $T_f = 1996$  K,  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-10}$  m,  $N/V = 2 \cdot 10^{28}$  m $^{-3}$ ,  $\Delta H_f = 10119$  J.mol $^{-1}$  et  $f = 1$ . Elle a toujours une concavité tournée vers la droite. Aux températures proches de  $T_f$ ,  $t$  est très grand puisque la force motrice pour la nucléation et la croissance cristalline est très faible. Il en est de même aux basses températures où la mobilité des atomes est très limitée.

À partir des courbes ( $T$ - $T$ - $T$ ) on peut connaître la vitesse critique de refroidissement  $\dot{T}_C$  qui est la vitesse minimale du refroidissement à appliquer pour éviter de dépasser le niveau  $X$  de cristallisation. Elle vaut approximativement [18] :

$$\dot{T}_C \approx \frac{T_f - T_N}{t_N} \quad (\text{A1.27})$$

où  $T_N$  et  $t_N$  sont respectivement la température et le temps de traitement relatifs au « nez » de la courbe.

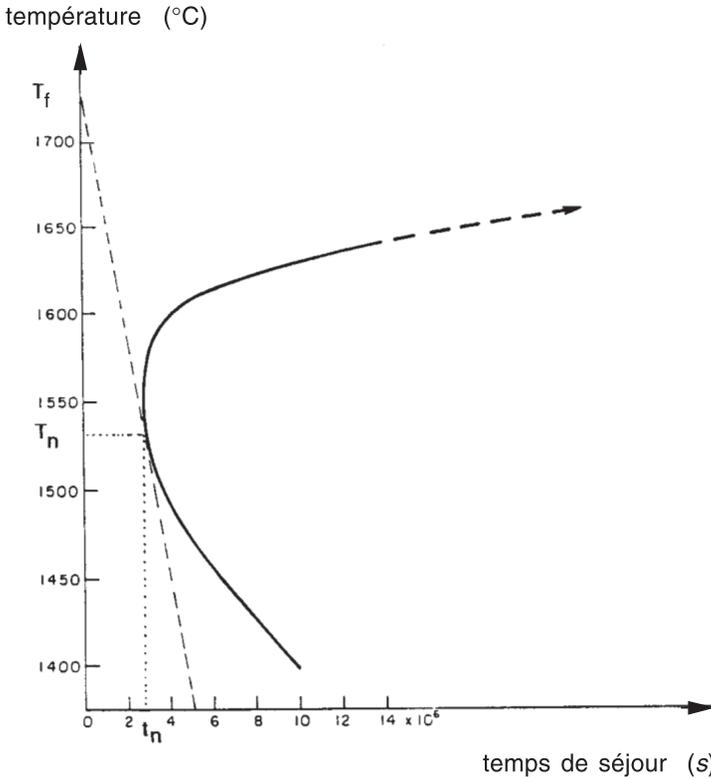


FIG. A1.11. Courbe ( $T$ - $T$ - $T$ ) de la silice pour un taux de cristallisation de  $10^{-6}$ ; d'après [18].

Le tableau A1.I donne des valeurs de  $\dot{T}_C$  pour diverses substances. Les variations de  $\dot{T}_C$  avec la composition couvrent environ quinze décades. L'épaisseur maximale  $Y_C$  qu'il faut donner à l'échantillon pour éviter la cristallisation peut être estimée [18] à partir de la relation :

$$Y_C \approx (D_{th} t_N)^{1/2}$$

où  $D_{th}$  est la diffusivité thermique (quotient de la conductivité thermique par le produit de la densité et de la chaleur massique).

Une estimation plus réaliste de la vitesse critique de refroidissement peut être obtenue en construisant point par point des courbes dites « de refroidissement continu » (CT) par une méthode initialement développée pour la mise au point du traitement thermique des aciers [20] et appliquée plus tard à la formation des verres [21]. Dans cette méthode, on se fixe une vitesse constante de refroidissement et on tient compte, lorsque la température  $T$  est traversée, d'une part de la population de cristaux déjà générés aux températures plus élevées et, d'autre part,

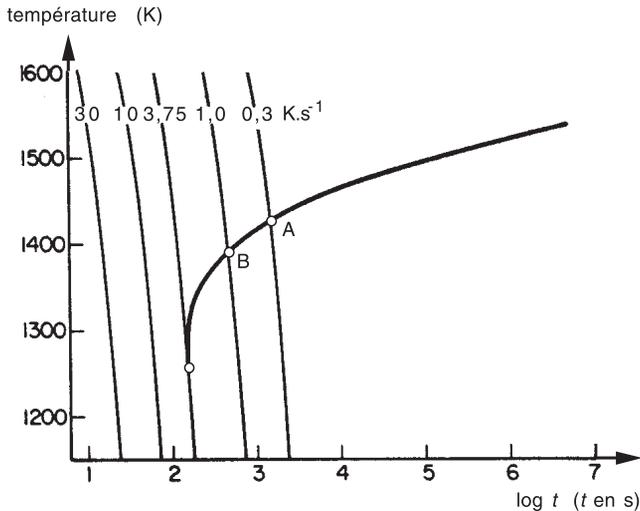
**Tableau A1.I.** Vitesses critiques de refroidissement de quelques substances (en  $K.s^{-1}$ ).

Substance	Cas de la nucléation homogène	Cas de la nucléation hétérogène $\theta = 40^\circ$
SiO <sub>2</sub> *	$9.10^{-6}$	$2.10^{-1}$
GeO <sub>2</sub> *	$3.10^{-3}$	20
Na <sub>2</sub> O 2 SiO <sub>2</sub> *	$6.10^{-3}$	$3.10^2$
CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 SiO <sub>2</sub> *	$3.10^2$	$2.10^6$
Salol*	$2.10^{-2}$	$8.10^3$
Zr Al Cu Pd**	1	
Zr <sub>60</sub> Al <sub>15</sub> Ni <sub>25</sub> **	30	
Fe <sub>80</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub> **	$2.10^4$	
Eau*	$5.10^5$	$10^9$
Ag	$10^{10}$	

\* d'après [20].

\*\* d'après [22].

de la cinétique propre à cette température. La Figure A1.12 montre, pour un taux de cristallisation de  $10^{-6}$ , la construction de la courbe CT relative à l'anorthite dont la composition est 2 SiO<sub>2</sub> CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22].



**FIG. A1.12.** Courbe CT pour l'anorthite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Pour que le taux fixé de cristallisation ( $10^{-6}$ ) ne soit pas atteint, il faut que la vitesse de refroidissement du liquide soit  $\geq 3,75 K.s^{-1}$ ; d'après [22].

Pour  $\dot{T} = 0,3 \text{ K.s}^{-1}$ , le taux de  $10^{-6}$  est atteint en A (1430 K)

Pour  $\dot{T} = 1 \text{ K.s}^{-1}$ , il est atteint en B (1390 K).

$\dot{T} = 3,75 \text{ K.s}^{-1}$  est la vitesse critique de refroidissement.

Les courbes CT obtenues diffèrent sensiblement selon que l'on fait l'hypothèse de la nucléation homogène ou d'une nucléation hétérogène. La Figure A1.13 montre, dans le cas de la composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  les courbes CT pour la nucléation homogène et pour la nucléation hétérogène avec différents angles  $\theta$  de mouillage [21]. On remarque que, tant que  $\theta$  est supérieur à  $100^\circ$ , l'influence du mouillage est négligeable. En revanche, l'effet est très marqué pour les petits angles  $\theta$ .

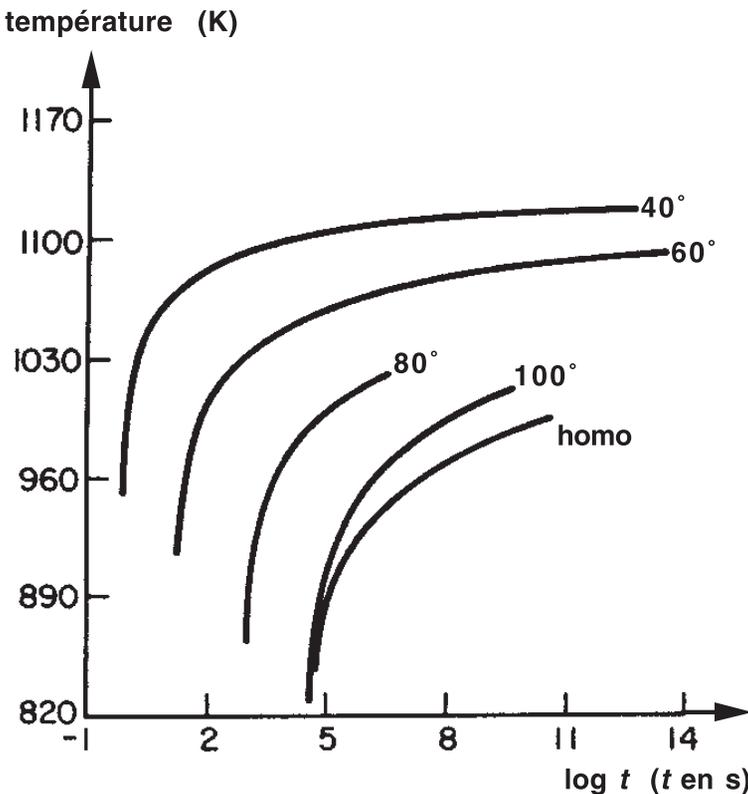


FIG. A1.13. Influence de l'angle de mouillage sur les courbes CT relatives à la composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; d'après [21].

Inoue [23] a suivi une démarche expérimentale élégante pour déterminer directement les courbes CT dans le cas des alliages métalliques. Il fait couler l'alliage fondu dans un moule massif en cuivre. La cavité de ce moule a la forme d'un prisme de petit angle dont l'arête est horizontale

et qui est équipé de thermocouples disposés à différentes hauteurs. La Figure A1.14 montre les courbes de refroidissement enregistrées en ces différents points dans le cas de l'alliage  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ . L'examen au microscope optique de la coupe transversale du lingot prismatique permet de déterminer à quelle température apparaissent les premiers cristaux pour les diverses courbes de refroidissement et ainsi de construire les courbes CT.

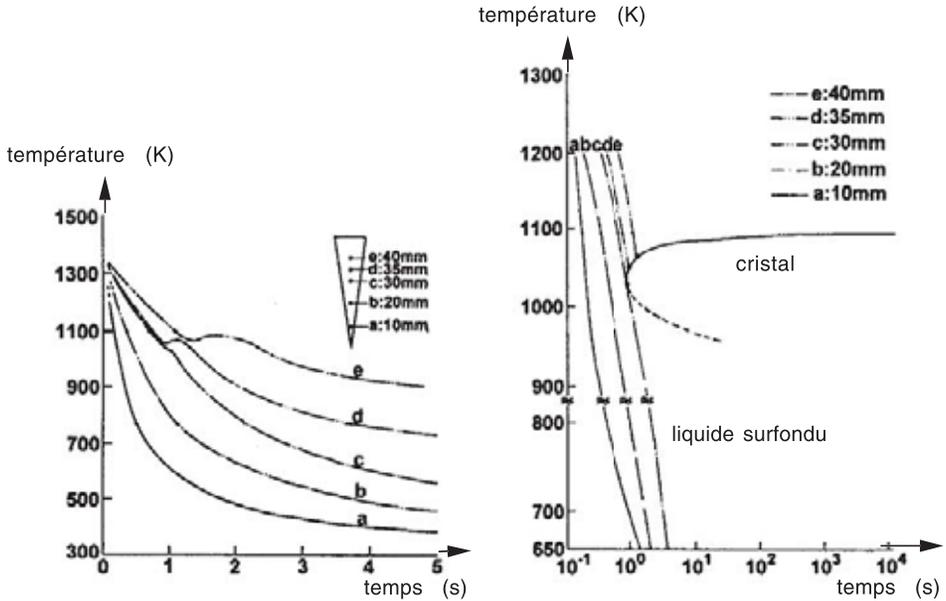


FIG. A1.14. Construction de la courbe CT pour l'alliage  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ ; d'après [23].

## Bibliographie

- [1] TAMMANN T., *Der Glaszustand*, L. Voss Verlag, Leipzig (1933).
- [2] TURNBULL D., in : *Solid State Physics*, vol. 3, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), pp. 226-306, Academic Press, New York (1956).
- [3] JAMES P.F., Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 15 (4), 95-105 (1974).
- [4] STRNAD Z., DOUGLAS R.W., Nucleation and crystallisation in the soda- lime-silica system, *Phys. Chem. Glasses* 14 (2), 33-36 (1973).

- 
- [5] FILIPOVICH V.N., KALININA A.M., Effect of thermal treatment on the crystallisation kinetics of lithium silicate glasses, *Neorg. Mater.* 4 (9), 1532–1538 (1968).
- [6] MATUSITA K. TASHIRO M., Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (5), 471–84 (1973).
- [7] KALININA A.M., FOKIN V.M., FILIPOVICH V.N., Method of determining the parameters characterising crystal nucleation in glass, *Fiz. Khim. Stekla* 2 (4), 298–305 (1976).
- [8] ROWLANDS E.G., JAMES P.F., Analysis of steady state crystal nucleation rates in glass, *Phys. Chem. Glasses* 20 (1), 1–8 (1979).
- [9] GONZALEZ-OLIVER C.J.R., JAMES P.F., Crystal nucleation and growth in a  $\text{Na}_2\text{O} - 2\text{CaO} - 3\text{SiO}_2$  glass, *J. Non-Cryst. Solids* 38/39, 699–704 (1980).
- [10] JAMES P.F., Nucleation in glass-forming systems – a review, in : *Nucleation and crystallization in glasses*, Simmons J.H., Uhlmann D.R., Beall G.H. (Eds.), Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1982).
- [11] ROSKOSK M., Communication privée.
- [12] MAC MILLAN P.W., *Glass Ceramics*, 2nd ed., Academic Press, London (1979).
- [13] WAGSTAFF F.E., Crystallisation and melting kinetics of cristobalite, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 650 (1969).
- [14] JACKSON K.A., Nature of solid-liquid interfaces, in : *Growth and Perfection of Crystals*, Doremus R.H., Roberts B.W., Turnbull D. (Eds.), Wiley, New York (1958).
- [15] HILLIG W.B., TURNBULL D., Theory of Crystal growth in undercooled pure liquids, *J. Chem. Phys.* 24, 914 (1956).
- [16] UHLMANN D.R., Crystal growth in glass-forming systems : a ten-year perspective, in : *Nucleation and crystallization in glasses*, Simmons J.H., Uhlmann D.R., Beall G.H. (Eds.), Am. Ceramic Soc., Columbus, Ohio (1982).
- [17] AVRAMI M., Kinetics of phase change. I, General theory, *J. Chem. Phys.*, 7 (12), 1103–1112 (1939).
- [18] UHLMANN D.R., Kinetic treatment of glass formation, *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (4), 337–348 (1972).

- [19] FONTANA E.H., PLUMMER W.A., A study of viscosity-temperature relationships in the  $\text{GeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  systems, *Phys. Chem. Glasses* 7, 139 (1966).
- [20] GRANGE R.A., KIEFER J.M., Transformation of austenite on continuous cooling and its relation to transformation at constant temperature, *Trans. ASM* 24, 85–114 (1941).
- [21] ONORATO P.I., UHLMANN D.R., Nucleating heterogeneities and glass formation, *J. Non-Cryst. Solids*, 22, 376–378 (1976).
- [22] UHLMANN D.R., Glass formation, a contemporary view, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (2), 95–100 (1983).
- [23] INOUE A., *Bulk amorphous alloys, preparation and fundamental characteristics*, Trans. Tech. Pub., Zurich, Suisse (1998).

## La relaxation structurale et la transition vitreuse

L'état liquide est l'état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état solide. Dans un gaz, les particules (atomes, molécules, ions ou électrons) sont éloignées les unes des autres. Leurs trajectoires, aux directions aléatoires, sont rectilignes. Leur énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température absolue. Dans un solide, les particules sont très proches les unes des autres et les forces d'interaction sont si élevées que l'énergie thermique n'engendre que des oscillations des particules autour de leurs positions moyennes.

Dans un liquide, les distances entre particules sont comparables à celles qu'on trouve dans les solides, mais l'énergie d'interaction n'est pas suffisante pour empêcher que, de temps en temps, une particule ne parvienne, grâce à l'énergie thermique, à quitter son site initial en rompant ses liaisons. Elle retrouve alors une autre position d'équilibre en reformant d'autres liaisons. Ce processus ne se conçoit que s'il existe des trous ou lacunes dans le réseau qui peuvent accueillir les particules qui viennent de quitter leur position d'équilibre, créant ainsi de nouveaux trous. La configuration d'un liquide peut donc, en première approximation, être définie par la proportion de trous que contient son réseau, collectivement appelés le volume libre du liquide. Si température et pression ne varient pas, le volume libre est déterminé. Le liquide est en équilibre « dynamique ». Les structures locales y sont en continuel réarrangement, les modifications dans une région étant compensées par les modifications opposées dans une région voisine. L'état structural moyen reste constant. Ces réarrangements moléculaires permanents sont responsables, en grande partie, de la fluidité du liquide. C'est en effet sur le mécanisme de rupture et de création de liaisons que reposent les phénomènes de diffusion et d'écoulement visqueux.

On appelle **relaxation structurale** le réarrangement de l'état structural moyen d'un liquide à la suite d'une variation de température ou de pression.

Si le liquide reçoit un apport de chaleur, il y a accroissement d'enthalpie, sa température s'élève. D'autre part sa configuration se modifie

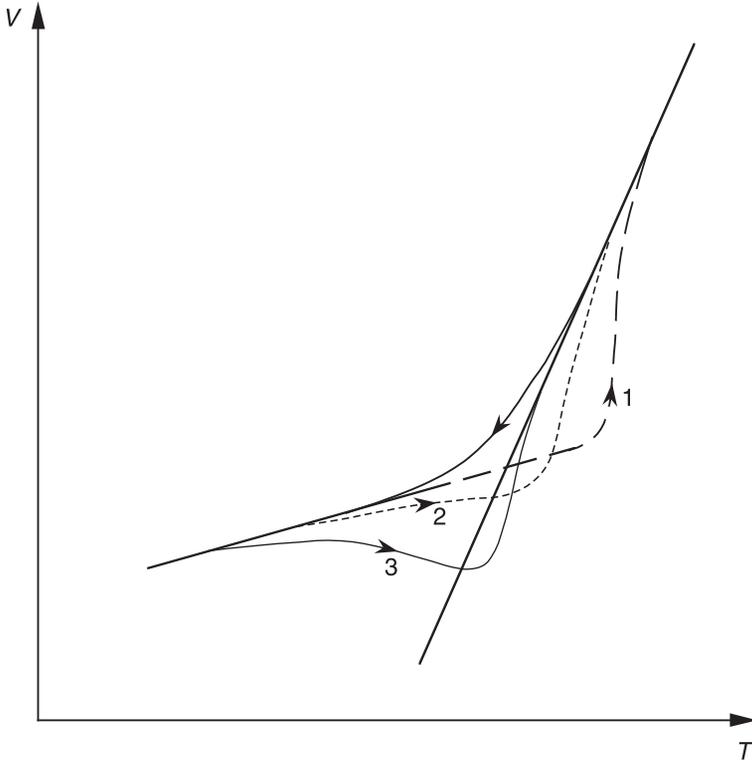
de telle sorte qu'il y ait production d'entropie. Par ailleurs, il est clair que l'ajout d'un trou dans un liquide accroît fortement l'entropie puisqu'il lui correspond un nombre élevé de configurations supplémentaires possibles. Par conséquent, on peut prévoir qu'à une élévation de température du liquide est lié un accroissement de son volume libre. Dans sa « théorie cinétique des liquides », publiée en 1946, Frenkel est parvenu à établir une relation quantitative entre la température et le taux de lacunes. La surface du liquide joue un rôle essentiel dans ce processus : l'énergie des liaisons, relativement basse, des atomes de surface permet leur mouvement précoce, créant ainsi des lacunes disponibles pour les atomes des couches sous-jacentes.

Supposons maintenant que le liquide soit refroidi suffisamment rapidement pour franchir la température de fusion sans cristalliser. À mesure que la température s'abaisse, le volume libre du liquide surfondu diminue. De ce fait, la viscosité s'élève et les réarrangements structuraux s'effectuent de plus en plus lentement. Lorsque la viscosité atteint environ  $10^{12}$  Pa.s, le temps nécessaire pour que le liquide adopte sa configuration d'équilibre, c'est-à-dire le temps de relaxation structurale, dépasse la dizaine de minutes et devient plus long qu'un temps d'observation habituel. Pour l'observateur le liquide finit par apparaître figé et adopte les propriétés mécaniques d'un solide. On a affaire à un verre. La température à laquelle a lieu le passage du liquide surfondu au verre est appelée température de transition vitreuse.

La Figure 1.5 montre par exemple la variation du volume molaire de  $B_2O_3$  au cours de son refroidissement [1]. À haute température la décroissance du volume est importante et due essentiellement à la diminution du volume libre. En revanche, au-dessous de la température de transition vitreuse  $T_G$ , la variation de volume est beaucoup plus faible car elle n'est due qu'à la réduction de l'amplitude des vibrations asymétriques des atomes. Le même type de phénomène peut être mis en évidence si, au lieu du volume, on observe les variations, au cours du refroidissement, d'autres grandeurs physiques : enthalpie, indice de réfraction, conductivité électrique... Sur la courbe représentative, un changement de pente est observé à une température d'autant plus élevée que le refroidissement est plus rapide (Fig. 1.7). Plus précisément, le passage de l'état liquide à l'état « verre » s'opère progressivement dans un intervalle de température, appelé **domaine de transition**, où le temps de relaxation structurale et le temps d'observation sont du même ordre de grandeur. C'est donc le domaine où l'on peut étudier les propriétés en fonction du temps.

Si on réchauffe suffisamment un verre, il subit la transition vitreuse et retrouve l'état liquide, mais sans décrire la même courbe volume-température que celle parcourue au cours du refroidissement. Les écarts entre les deux courbes sont d'autant plus importants que le rapport entre vitesse de refroidissement et vitesse de réchauffage est différent

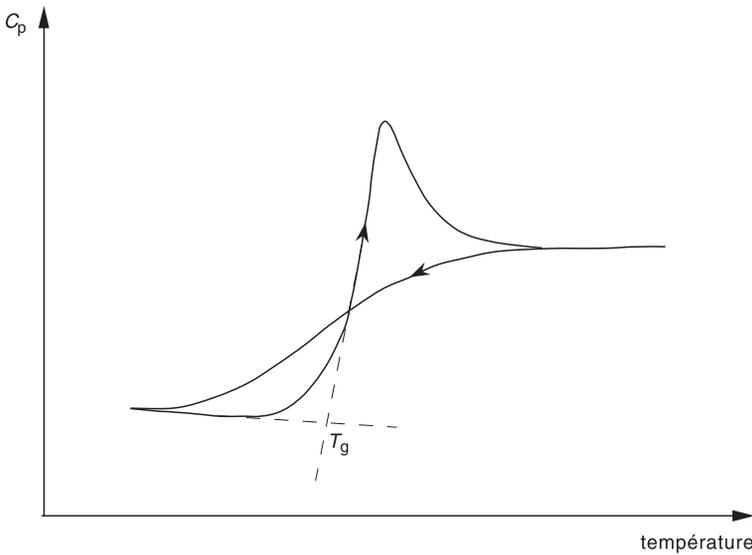
de 1 (Fig. A2.1). Ce phénomène est encore plus marqué lorsqu'on observe les variations de l'enthalpie. La figure A2.2 montre schématiquement, au cours du chauffage et du refroidissement effectués à la même vitesse, dans le domaine de transition, les variations de la chaleur massique  $C_p$  qui est la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température, à pression constante.



**FIG. A2.1.** Changement de volume au cours de la transition vitreuse. 1 – Réchauffage plus rapide que le refroidissement ; 2 – Réchauffage à même vitesse que le refroidissement ; 3 – Réchauffage plus lent que le refroidissement.

## 1. Température fictive

Au point de vue thermodynamique, un verre est un système hors équilibre par rapport au liquide surfondu. Dans le cas d'un tel système, il est courant d'introduire un paramètre  $p$  supplémentaire pour caractériser l'écart à l'équilibre [2]. On l'appelle « paramètre d'ordre ». À la pression

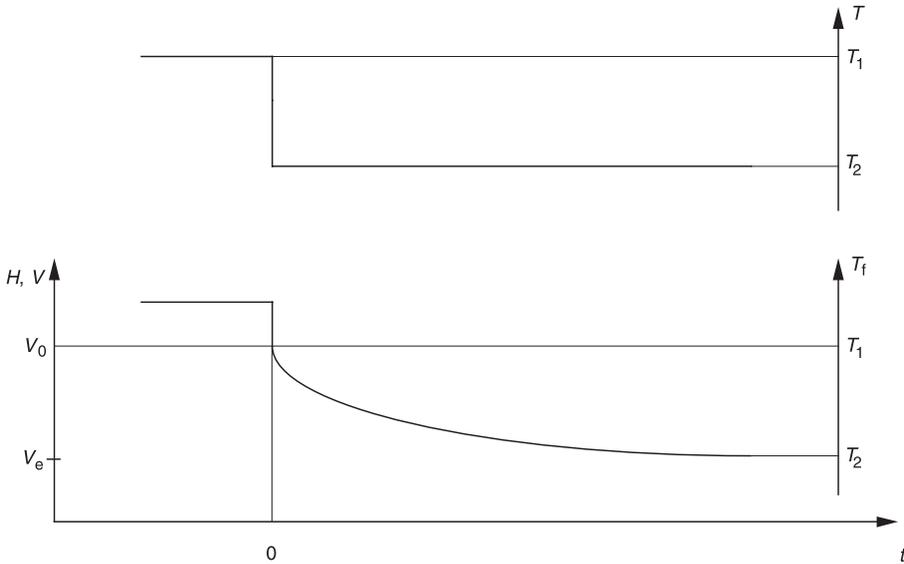


**FIG. A2.2.** Variation schématique de la chaleur massique dans le domaine de transition.

atmosphérique, les fonctions d'état du système dépendent alors à la fois de  $T$  et de  $p$ . L'équilibre thermodynamique correspond à la valeur de  $p$  pour laquelle l'énergie libre de Gibbs  $G$  est minimale :

$$\frac{\partial G(T,p)}{\partial p} = 0.$$

Lorsqu'on étudie expérimentalement la transition vitreuse, on mesure généralement les variations d'une propriété (volume, enthalpie...) en fonction du temps (Fig. A2.3). Il est alors commode de choisir comme paramètre d'ordre une température fictive  $T_f$  (voir Chap. 1, Sect 2.2). Pour définir  $T_f$ , on admet, a priori, que, si la contribution du processus de relaxation structurale sur la propriété étudiée est exprimée en unité de température, elle vaut  $T - T_f$ . Lorsque le liquide est à l'équilibre,  $T_f = T$ . Pour le verre dont la structure est figée,  $T_f$  est constante. Si le liquide, initialement à l'équilibre à la température  $T_1$ , est brutalement porté à une température  $T_2$ , la propriété (volume  $V$  par exemple) subit d'abord, comme un solide, une variation instantanée due au changement d'amplitude des vibrations atomiques puis opère une relaxation structurale, comme un liquide, qui peut être décrite à l'aide d'un temps de retard  $\tau$ . Il est admis depuis Tool, que  $\tau$  est proportionnel à la viscosité. En première approximation, on peut supposer que la vitesse avec laquelle s'opère, à un instant donné, le mouvement vers l'équilibre est proportionnelle à l'écart



**FIG. A2.3.** Variation schématique du volume ou de l'enthalpie provoquée par un échelon de température.

entre la grandeur instantanée du volume  $V_t$  et sa valeur d'équilibre  $V_e$  atteinte au bout d'un temps infini (Fig. A2.3).

$$\frac{d(V_t - V_e)}{dt} = \frac{V_t - V_e}{\tau} \tag{A2.1}$$

Lorsque  $T$  est constante, les variations de volume sont par définition proportionnelles aux variations de la température fictive. Par conséquent, on obtient en intégrant l'équation (A2.1) :

$$\Phi_s(t) = \frac{V_t - V_e}{V_0 - V_e} = \frac{T_f - T_2}{T_1 - T_2} = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \tag{A2.2}$$

où  $V_0$  est le volume, au temps  $t = 0$ , après la réponse instantanée du verre mais avant toute relaxation.

$\Phi_s(t)$  est appelée « fonction de retard ».  $\Phi_s(0) = 1$  et  $\Phi_s(\infty) = 0$ .

L'évolution isotherme de la structure d'un verre pour atteindre son état d'équilibre est appelée **stabilisation**. Lorsqu'au cours de la stabilisation on connaît la grandeur instantanée  $V_t$ , l'équation (A2.2) permet de calculer la température fictive  $T_f$  au même instant.

Pour de petits écarts (inférieurs à 2 K) par rapport à la température d'équilibre, et dans un domaine restreint de température, on peut supposer que  $\tau$  varie en fonction de la température suivant une expression

d'Arrhénius :

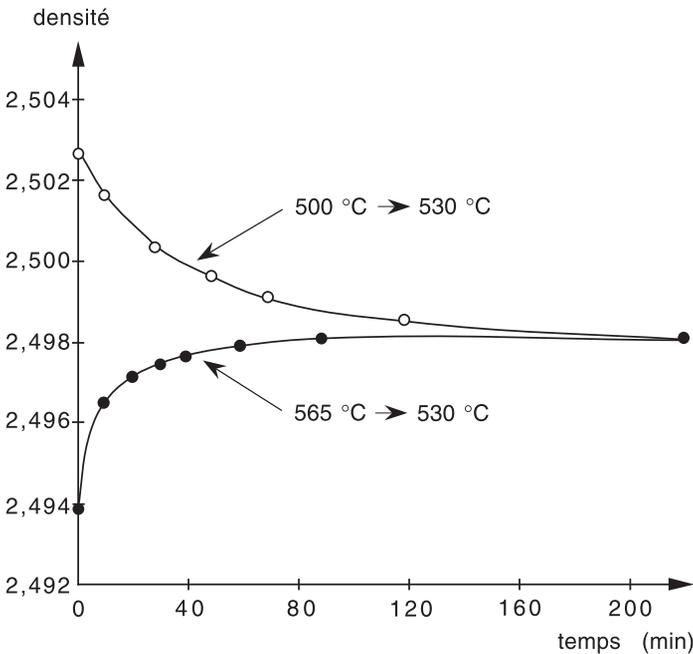
$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{A2.3})$$

où  $\Delta H$  est une enthalpie d'activation.

Mais en réalité, si on observe la relaxation, à la même température  $T$ , de deux verres de même composition, préalablement stabilisés à deux températures respectivement supérieure et inférieure à la température de relaxation, on constate [3] que la cinétique de la relaxation dépend non seulement de  $T$  mais aussi de la température fictive instantanée  $T_f$  (Fig. A2.4). Plus  $T_f$  est élevée, plus la structure est « ouverte » et donc plus la relaxation est rapide. On met ainsi en évidence la non-linéarité de l'équation (A2.2). Une manière classique d'en tenir compte consiste à remplacer l'équation (A2.3) par l'équation empirique dite de Tool-Narayanaswamy :

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{x \Delta H}{RT} + \frac{(1-x) \Delta H}{RT_f} \right] \quad (\text{A2.4})$$

où  $x$  est un nombre voisin de 0,5.



**FIG. A2.4.** Relaxation à 530 °C d'un verre sodocalcique ; d'après [3]. —○—○—○— Verre préalablement stabilisé à 500 °C, —●—●—●— Verre préalablement stabilisé à 565 °C.

Si  $T_f$  est très proche de  $T$ , les équations (A2.3) et (A2.4) sont équivalentes.

Puisque la relaxation structurale n'a généralement pas le temps de s'effectuer complètement au cours de la traversée du domaine de transition, il y a nécessairement un effet « mémoire » de l'histoire du verre sur ses propriétés. Cet effet, que l'on caractérise par l'écart entre  $T$  et  $T_f$ , disparaît lorsque la stabilisation à la température  $T$  dure suffisamment longtemps pour que le verre retrouve l'état du liquide surfondu.

Une autre caractéristique de la relaxation structurale est son caractère non exponentiel, c'est-à-dire que, même lorsque  $T_f$  est proche de  $T$  et que les effets non linéaires sont insignifiants, on observe que la relaxation ne peut être correctement représentée avec un seul temps de retard comme dans l'équation (A2.2). Il faut introduire une somme d'exponentielles :

$$\Phi_s(t) = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (\text{A2.5})$$

avec  $\sum g_i = 1$ .

Il est raisonnable de penser que chacune de ces fonctions exponentielles représente la relaxation d'un paramètre d'ordre particulier [4]. Au paramètre d'ordre  $i$  est associée une température fictive partielle  $T_{fi}$  dont la cinétique de relaxation est caractérisée par le temps  $\tau_i$ . La température fictive moyenne  $T_f$  est donnée par :

$$T_f = \sum_i g_i T_{fi}.$$

Les  $g_i$  sont les mêmes facteurs pondéraux que ceux qui figurent dans l'équation (A2.5). La notion de température fictive partielle est à l'origine d'une procédure de calcul numérique performante pour l'évaluation de  $T_f$  [5].

On appelle **courbe directrice** la courbe représentative de  $\Phi_s(t)$  pour un écart infinitésimal par rapport à l'équilibre, c'est-à-dire pour

$$T_f - T \rightarrow 0.$$

Comme nous le montrerons plus tard, lorsque l'écart entre  $T$  et  $T_f$  n'exécède pas une centaine de degrés [6], on peut admettre la **simplicité thermorhéologique**. Cela signifie que tous les  $\tau_i$  satisfont à l'équation (A2.4), pour les mêmes valeurs des paramètres  $x$  et  $\Delta H$ . Lorsqu'on connaît les  $\tau_i$  de la courbe directrice à une température de référence  $T_r$ , il suffit de les multiplier par un même coefficient  $\varphi$  pour obtenir les  $\tau_i$  correspondant à un verre dont la température réelle est  $T$  et la température fictive  $T_f$ .  $\varphi$  est tel que :

$$\ln \varphi(T, T_f) = \frac{x \Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] + \frac{(1-x) \Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_r} \right] \quad (\text{A2.6})$$

$\ln \varphi$  est appelé « fonction de transfert ».

Pour pouvoir évaluer le changement de température fictive résultant d'une variation quelconque de température, on applique généralement le principe de superposition de Boltzmann qui consiste à assimiler l'histoire de la température à une somme de fonctions échelon et à effectuer la somme des réponses correspondantes. Mais cette méthode n'est valable qu'à condition que la fonction de relaxation soit linéaire. Or on a vu que la fonction  $\Phi_s(t)$  (équation (A2.2)) n'est pas linéaire puisque  $\tau$  n'est pas une constante (équation (A2.4)). Narayanaswamy a résolu cette difficulté [7] en introduisant une variable auxiliaire, le **temps réduit**  $\xi$ , défini par :

$$\xi = \int_0^t \frac{dt'}{\varphi(T, T_f)}. \quad (\text{A2.7})$$

Il devient dès lors possible d'évaluer un changement de propriété en effectuant une sommation des réponses aux échelons de température, la nouvelle variable étant le temps réduit  $\xi$ . Si par exemple, on s'intéresse au volume  $V$

$$V - V_0 = V_0 \alpha_\ell (T - T_0) - V_0 \alpha_s \int_0^\xi \Phi_s(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi'. \quad (\text{A2.8})$$

$V_0$ ,  $T_0$  et  $V$ ,  $T$  sont respectivement les volumes et températures initiaux et finaux.  $\alpha_\ell$  est le coefficient de dilatation totale du liquide et  $\alpha_s$  est la partie de ce coefficient imputable au changement de structure. Grâce à l'introduction du temps réduit  $\xi$ , l'équation (A2.8) est une équation linéaire puisque  $\tau$  n'y figure pas.  $\Phi_s(\xi)$  est une fonction aux coefficients constants; elle représente la courbe directrice à la température de référence.

La seconde partie du membre de droite de l'équation (A2.8) représente la part non relaxée du volume. Lorsque la température est élevée,  $\xi$  est grand,  $\Phi_s$  est peu différent de 0 et par conséquent la partie non relaxée est très réduite. C'est le comportement d'un liquide.

Lorsque la température est basse,  $\xi$  est petit,  $\Phi_s$  est voisin de 1 et donc la relaxation est pratiquement nulle. C'est le comportement d'un solide.

En utilisant pour l'expression générale de la température fictive,

$$T_f = T - \int_0^\xi \Phi_s(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi' \quad (\text{A2.9})$$

on obtient à partir de (A2.8) et (A2.9) :

$$V - V_0 = V_0 \alpha_\ell (T - T_0) - V_0 \alpha_s (T - T_f).$$

Spinner et Napolitano [8] étudièrent expérimentalement la relaxation isotherme de l'indice de réfraction d'un verre de borosilicate. Après avoir stabilisé des échantillons de ce verre à 585 °C, ils les firent séjourner

à diverses températures plus basses puis, après retour à la température ambiante, ils mesurèrent leur indice de réfraction (Fig. A2.5). Narayanaswamy [7], choisissant arbitrairement une température de référence  $T_r = 800$  K (527 °C), utilisa l'équation (A2.6) pour déterminer les temps réduits correspondant aux conditions opératoires de Spinner et Napolitano. En prenant  $\Delta H = 662$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $x = .0,53$ , il montra que les courbes expérimentales, lorsqu'elles étaient normalisées et portées en fonction du temps réduit, se superposaient pour donner la courbe directrice à 800 K (Fig. A2.6). La simplicité thermorhéologique était ainsi démontrée pour les conditions expérimentales de Spinner et Napolitano.

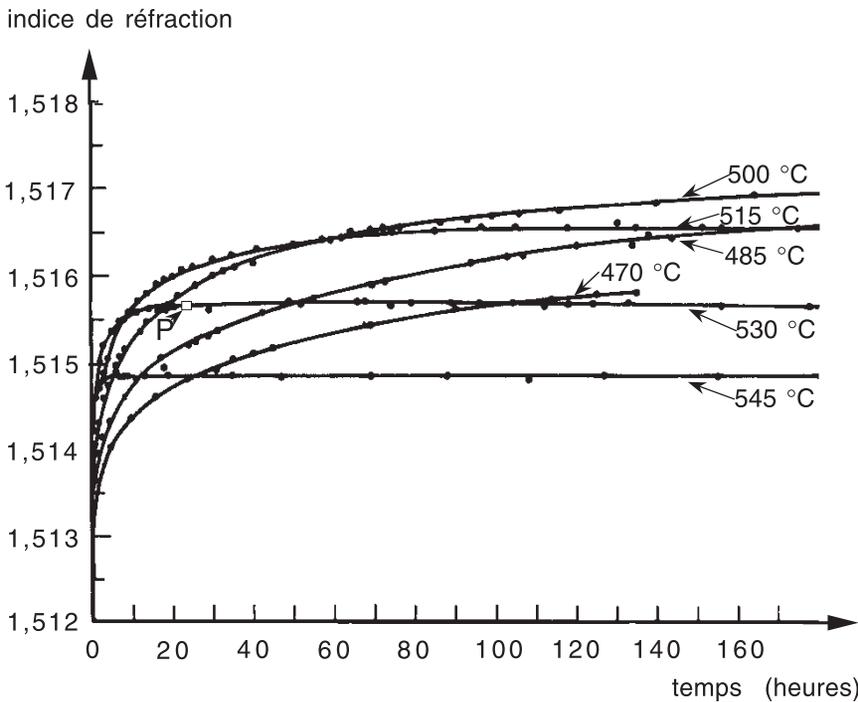


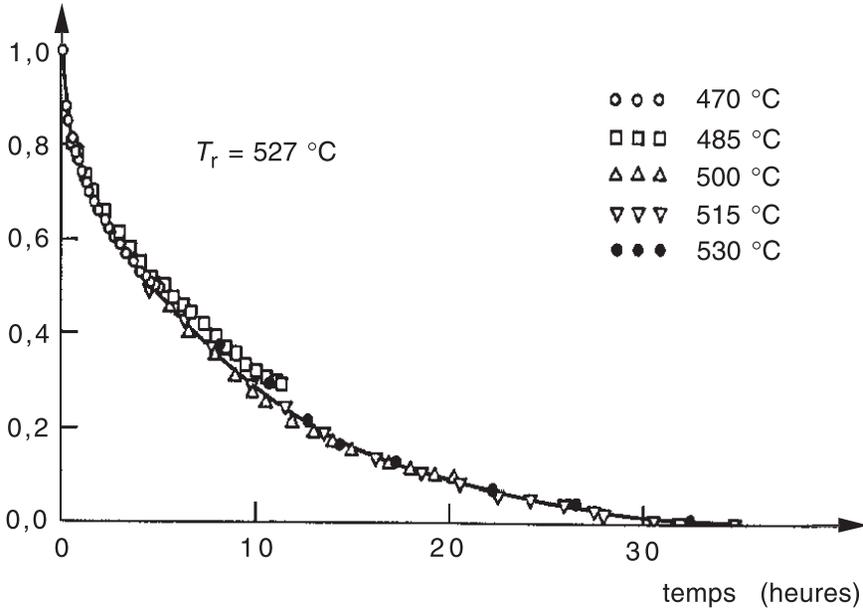
FIG. A2.5. Courbes de relaxation de l'indice de réfraction d'un verre borosilicate ; d'après [8].

La courbe directrice  $\Phi_s(t)$ , somme de fonctions exponentielles (équation (A2.5)), peut également être représentée par une exponentielle « étirée », appelée parfois fonction de Kohlrausch-Williams-Watts :

$$\Phi_s(t) = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (\text{A2.10})$$

où  $\beta$  est un nombre compris entre 0 et 1.

module de relaxation de  
l'indice de réfraction



**FIG. A2.6.** Superposition, après traitement par la fonction de transfert, des courbes de relaxation de la Figure A2.5; d'après [7].

En résumé pour décrire complètement la relaxation structurale d'un verre, il faut connaître 4 paramètres :  $\tau_0$ ,  $\Delta H$ ,  $x$  et  $\beta$ . Par exemple [3], les courbes en trait continu tracées sur la Figure A2.4 ont été ajustées aux données expérimentales à l'aide des équations (A2.4) et (A2.8). La température fictive  $T_f$  était définie par une équation du type de l'équation (A2.2), à partir de la relaxation de la densité  $\rho$ .

$$\Phi_s(t) = \frac{\rho(t) - \rho_e}{\rho_0 - \rho_e} = \frac{T_f(t) - T_2}{T_1 - T_2} \quad (\text{A2.11})$$

où  $\rho_0$  et  $\rho_e$  sont respectivement les densités au temps 0 et à l'équilibre.

Les valeurs numériques retenues des paramètres étaient :  $\tau_0 = 3,9 \cdot 10^{-37}$  s,  $\Delta H = 607$  kJ.mol<sup>-1</sup>,  $x = 0,45$  et  $\beta = 0,62$ .

La température fictive  $T_f$  d'un verre figé se confond avec la température de transition vitreuse  $T_G$  mise en évidence lors de son refroidissement.

Il est à noter que les courbes directrices de la relaxation des différentes propriétés d'un verre (volume, enthalpie, résistance électrique, indice de réfraction...) ne sont pas nécessairement identiques. Toutefois

les courbes relatives à l'enthalpie et à l'indice de réfraction n'ont pu être différenciées [9].

L'équation (A2.4) s'est avérée particulièrement bien adaptée pour l'évaluation des changements de propriétés au cours d'histoires thermiques complexes. Par exemple, la Figure A2.7 décrit l'évolution de l'indice de réfraction au cours de l'expérience de Spinner et Napolitano [8] qui consista, après stabilisation à 585 °C, à porter l'échantillon brutalement à 477 °C, à le laisser séjourner à cette température jusqu'à ce que son indice de réfraction atteigne la valeur d'équilibre à 527 °C (point P de la Fig. A2.5). Enfin, à partir de ce moment, la température fut maintenue à 527 °C. On voit (Fig. A2.7) que le modèle de Narayanaswamy reproduit correctement le minimum de la courbe de variation de l'indice de réfraction qui met en évidence un effet de mémoire dû à la présence de deux processus de relaxation, l'un rapide et l'autre lent.

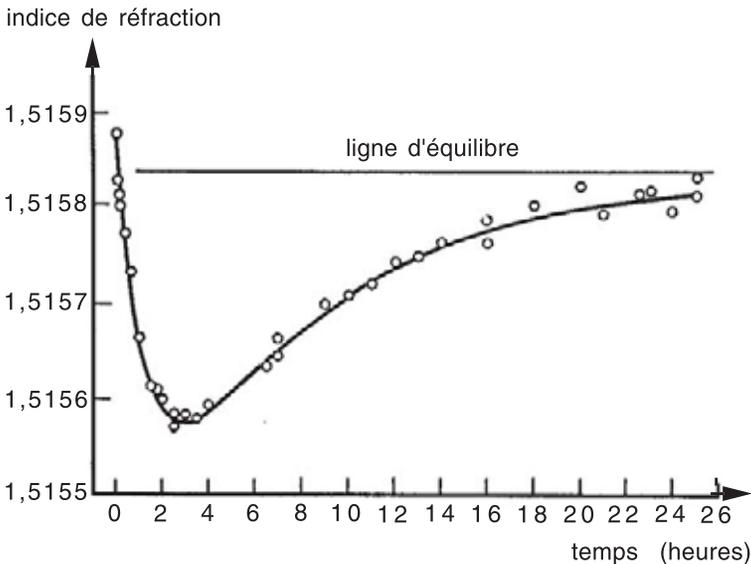


FIG. A2.7. Effet de mémoire dans un verre de borosilicate ; d'après [7].

Un autre exemple d'évolution complexe de propriété est décrit par Moynihan [3]. Un échantillon de verre  $B_2O_3$  refroidi jusqu'à la température ambiante est ensuite réchauffé à travers le domaine de transition à la même vitesse que le refroidissement. La variation de la chaleur spécifique, mesurée au cours du chauffage par analyse thermique différentielle, est présentée sur la Figure A2.8. Un ajustement satisfaisant du modèle de Narayanaswamy (équations (A2.4) et (A2.10)) est réalisé en prenant pour

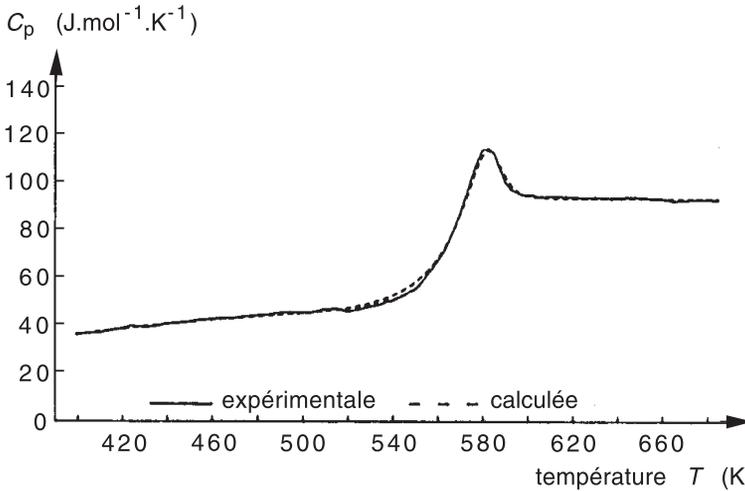


FIG. A2.8. Variation de la chaleur spécifique du verre  $B_2O_3$  au cours du chauffage à  $10 \text{ K.min}^{-1}$ ; d'après [3].

les quatre paramètres les valeurs  $\Delta H = 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $x = 0,39$ ,  $\beta = 0,62$  et  $\tau_0 = 1,3.10^{-33} \text{ s}$ .

## 2. Compressibilité, viscosité et relaxation structurale

Lorsque la pression appliquée à un liquide viscoélastique varie brusquement de  $p_1$  à  $p_2$ , son volume  $V$  subit instantanément une variation relative élastique puis une variation retardée (voir A.5) (Fig. A2.9) :

$$\frac{V(t) - V_i}{V_i (p_1 - p_2)} = \frac{1}{K_g} + \left( \frac{1}{K_e} - \frac{1}{K_g} \right) (1 - \Phi_c(t)). \quad (\text{A2.12})$$

Dans l'équation (A2.12),  $V_i$  est le volume initial,  $K_g$  et  $K_e$  sont respectivement les modules volumiques instantanés et d'équilibre, leurs inverses  $1/K_g$  et  $1/K_e$  sont les compressibilités.  $\Phi_c(t)$  est la fonction de retard du liquide considéré pour la sollicitation hydrostatique.

On tire de l'équation (A2.12)

$$\frac{V(t) - V_e}{V_0 - V_e} = \Phi_c(t) \quad (\text{A2.13})$$

où  $V_e$  est le volume d'équilibre à la pression  $p_2$ ,  $V_0$  le volume au temps  $t = 0$  mais après la réponse élastique consécutive à l'application de la pression  $p_2$ .

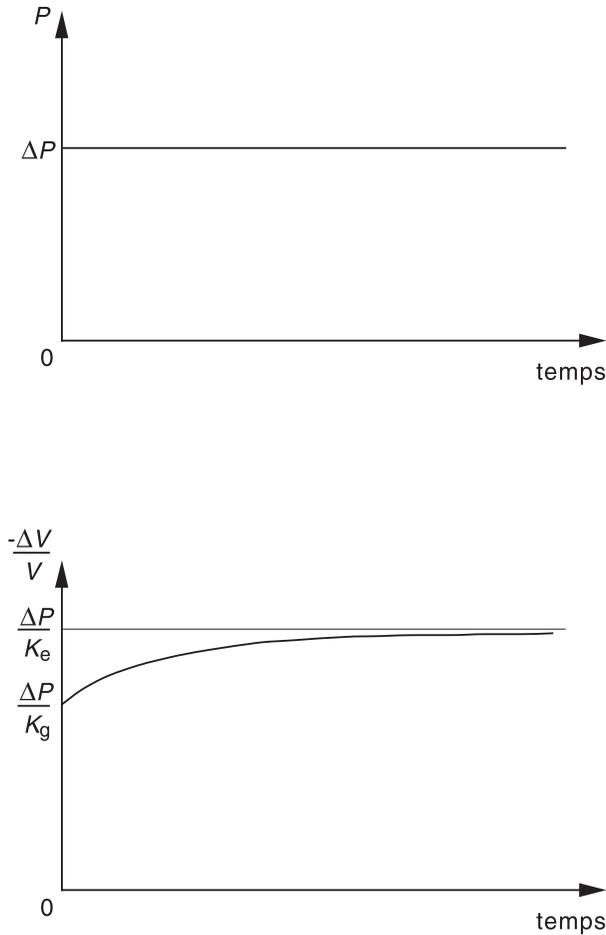


FIG. A2.9. Réponse d'un liquide viscoélastique à un échelon de pression.

$\Phi_c(0) = 1$  et  $\Phi_c(\infty) = 0$ . En outre  $\Phi_c$  est caractérisée par un temps moyen de retard  $\lambda_c$  tel que  $\Phi_c(\lambda_c) = e^{-1}$  (voir A.5, Sect. 3)

Le paramètre qu'il convient d'utiliser pour caractériser l'état du liquide est la pression fictive  $p_f$  [10] dont la valeur à chaque instant est donnée par  $\Phi_c(t)$  :

$$\frac{p_f(t) - p_2}{p_1 - p_2} = \Phi_c(t). \tag{A2.14}$$

On note la parfaite similitude entre les équations (A2.2) et (A2.13). Il paraît ainsi raisonnable, si l'on prend soin de caractériser la relaxation structurale par la variation du volume en fonction du temps, de postuler

que  $\Phi_s(t) \equiv \Phi_c(t)$ , car on doit s'attendre à ce que les mécanismes microscopiques qui interviennent dans le réarrangement moléculaire du réseau soient indépendants de leur cause : variation de température ou de pression.

Malheureusement, la comparaison directe des deux fonctions n'a pu être encore réalisée, compte tenu notamment des difficultés pour effectuer des expériences sous pression. Toutefois des informations ont pu être tirées par l'intermédiaire de la viscosité  $\eta$  qui est la propriété rhéologique du verre la plus étudiée. Le temps moyen  $\langle \tau \rangle$  de relaxation de la contrainte de cisaillement est lié à la viscosité par :

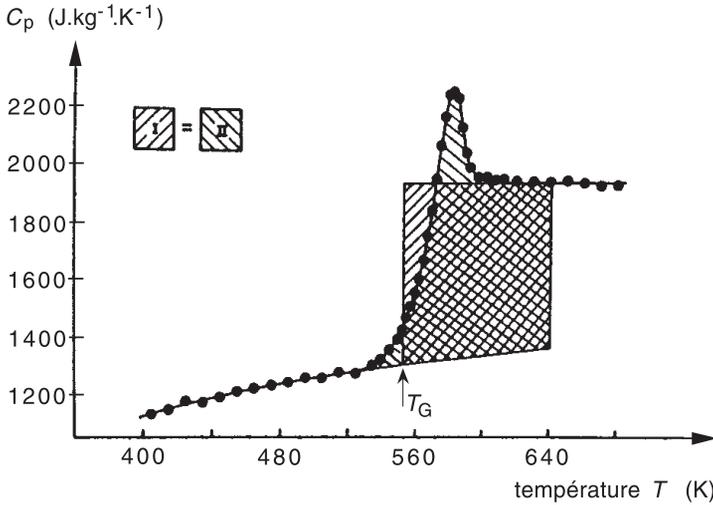
$$\langle \tau \rangle = \frac{\eta}{G} \quad (\text{A2.15})$$

où  $G$  est la module de cisaillement.

D'une part, depuis les travaux de Litovitz *et al.* [11] on admet que l'influence de la température est la même pour le temps de retard  $\lambda_c$  et le temps de relaxation  $\tau$ . À partir des résultats d'essais d'éprouvettes en contrainte de cisaillement et en contrainte uniaxiale, Duffrène et Gy [12] ont trouvé, pour un verre sodocalcique, que  $\langle \lambda_c \rangle / \langle \tau \rangle = 3,81$ .

D'autre part, il est avéré que la transition vitreuse s'observe toujours lorsque la viscosité est voisine de  $10^{12}$  Pa.s. Il paraît donc vraisemblable que la relaxation structurale soit liée à la viscosité. En repérant  $T_G$  par analyse thermique différentielle Fig. A2.10, Moynihan [3] a déterminé l'énergie d'activation  $\Delta H$  de la transition vitreuse pour plusieurs compositions verrières, à partir de la variation de  $T_G$  en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour les mêmes compositions, il a également obtenu l'énergie d'activation de la viscosité  $\Delta H_\eta$  au voisinage de  $T_G$ , d'après la pente de la courbe de variation de  $\ln \eta$  en fonction de  $1/T$  dans ce domaine de température. Le tableau A2.1 rassemble ses résultats. Les écarts entre  $\Delta H$  et  $\Delta H_\eta$  sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale. Si alors on admet l'égalité des énergies d'activation de la viscosité et de la relaxation structurale, seul le temps de relaxation moyen doit différer pour les deux phénomènes.

À partir de la mesure de la variation de la contrainte en fonction de la température dans un échantillon de verre sodocalcique soumis à un refroidissement à vitesse constante, Gardon et Naranayaswamy [13] sont parvenus à la conclusion que la relaxation du volume est quatre fois moins rapide que la relaxation des contraintes de cisaillement. Rekhson et Mazurin [14], opérant également sur un verre sodocalcique, ont trouvé quant à eux un rapport égal à dix. Toujours sur un verre sodocalcique, Guillemet *et al.* [10] à partir d'une courbe dilatométrique expérimentale, ont obtenu un rapport égal à neuf.



**FIG. A2.10.** Détermination graphique de  $T_G$  de  $B_2O_3$  à partir de la courbe de variation de la chaleur massique en fonction de la température ; d'après [3].

**Tableau A2.1.** Énergies d'activation pour la relaxation structurale et pour la viscosité à  $T_G$  d'après [3].

Verre	$T_G$ (K)	$\log \eta$ (Pa.s)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_\eta$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	454	10,8	342	322
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	557	11,4	385	385
Fluorure	587	11,6	1400	1140
Silicate de plomb	714	11,9	374	411
Na <sub>2</sub> O 3SiO <sub>2</sub>	748	11,6	410	435
GeO <sub>2</sub>	810	11,5		303
Sodocalcique	832	11,8	612	612
Borosilicate	836	12,1	615	615
Diopside	973	12,7		965
Anorthite	1109	12,6		1084

Les écarts entre ces diverses estimations traduisent notamment les difficultés liées à l'appréciation de la valeur moyenne lorsque le spectre des temps de retard est très étalé.

### 3. Entropie configurationnelle

On peut reprocher au modèle de Narayanaswamy d'être purement phénoménologique. L'équation (A2.4) notamment n'a pas de véritable justification théorique.

Un autre modèle, fondé sur la mécanique statistique, repose sur une proposition de Gibbs et di Marzio [15] qui suggérèrent que l'accroissement des temps de relaxation de la structure d'un liquide surfondu, lorsque sa température s'abaisse, est dû en partie à la réduction du nombre de configurations moléculaires accessibles au système, c'est-à-dire à la décroissance de l'entropie configurationnelle.

Adam et Gibbs [16] s'efforcèrent, à partir de cette hypothèse, de développer une théorie de la relaxation en supposant qu'elle s'effectue par un réarrangement moléculaire à l'intérieur de microrégions autonomes, dont la taille augmente à mesure que la température s'abaisse. Pour qu'un changement configurationnel se produise dans une micro région, celle-ci doit avoir une taille minimale, c'est-à-dire comporter au moins un nombre critique  $z$  de molécules. Adam et Gibbs montrèrent en outre que la majorité des transitions ne concernent que les micro régions dont la taille est voisine de  $z$ . Dans ces conditions, la probabilité moyenne de transition  $W$  peut s'écrire en fonction de la température :

$$W(T) = A \exp\left(-z \frac{\Delta\mu}{kT}\right) \quad (\text{A2.16})$$

$A$  est une constante et  $\Delta\mu$  est l'énergie potentielle s'opposant au réarrangement, rapportée à une molécule.

La taille critique  $z$  fut évaluée en fonction de l'entropie configurationnelle molaire  $S_c$  :

$$\frac{z}{N} = \frac{s_c}{S_c} \quad (\text{A2.17})$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $s_c$  est l'entropie configurationnelle de la micro région de taille critique. Comme dans une microrégion il doit exister au moins deux configurations possibles, on a

$$s_c \approx k \ln 2.$$

Finalement la probabilité de transition prend la forme :

$$W(T) = A \exp\left(\frac{-B}{T S_c}\right) \quad (\text{A2.18})$$

avec  $B = N\Delta\mu \ln 2$ .

Puisque le temps moyen de relaxation structurale  $\tau$  est inversement proportionnel à la probabilité de transition, on tire de (A2.18) :

$$\tau = A_\tau \exp\left(\frac{B}{T S_c}\right). \quad (\text{A2.19})$$

Les différences entre les entropies configurationnelles  $S_c$  du verre et du liquide sont accessibles expérimentalement par calorimétrie. On a en effet :

$$dS_c = \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta C_p d \ln T \quad (\text{A2.20})$$

où  $\Delta C_p$  est la différence entre les chaleurs spécifiques molaires  $C_{pl}$  et  $C_{pg}$  du liquide et du verre, supposée indépendante de la température.

En outre, à la température de cristallisation  $T_c$ , on sait que l'écart entre les entropies configurationnelles du liquide et du cristal vaut  $L/T_c$  où  $L$  est la chaleur de cristallisation. Donc à une température quelconque  $T$ , la différence d'entropie entre le liquide et le cristal vaut :

$$S_c(T) = \frac{L_f}{T_c} - \Delta C_p \ln \left( \frac{T_c}{T} \right). \quad (\text{A2.21})$$

La Figure A2.11, où l'échelle des températures est logarithmique, montre schématiquement, selon l'équation (A2.21), la réduction de l'entropie configurationnelle lorsque décroît la température. D'autre part, on voit d'après l'équation (A2.19) que  $\tau$  s'allonge à mesure que  $T$  et  $S_c$  diminuent : la réduction du désordre configurationnel s'opère de plus en plus lentement. Lorsque la température  $T_G$  est atteinte, le temps de relaxation dépasse la durée habituelle d'observation (environ 1000 s). La configuration du liquide n'évolue plus et la transition vitreuse a lieu. Lorsqu'on extrapole au-delà de  $T_G$  la courbe représentative de  $S_c$ , on obtient une température hypothétique  $T_0$  pour laquelle  $S_c$  s'annule mais l'état structural correspondant ne peut jamais être atteint même avec des vitesses de refroidissement très lentes, puisqu'il implique un temps de relaxation infini. Le verre apparaît ainsi comme un état hors équilibre. Son entropie configurationnelle est celle du liquide surfondu à  $T_G$ , elle ne varie pas en fonction de la température. À la température de 0 K, il n'y a pas d'entropie vibrationnelle et l'entropie résiduelle du verre  $S_g(0)$  se réduit à sa part configurationnelle, constante au-dessous de  $T_G$ . On peut donc écrire [17] :

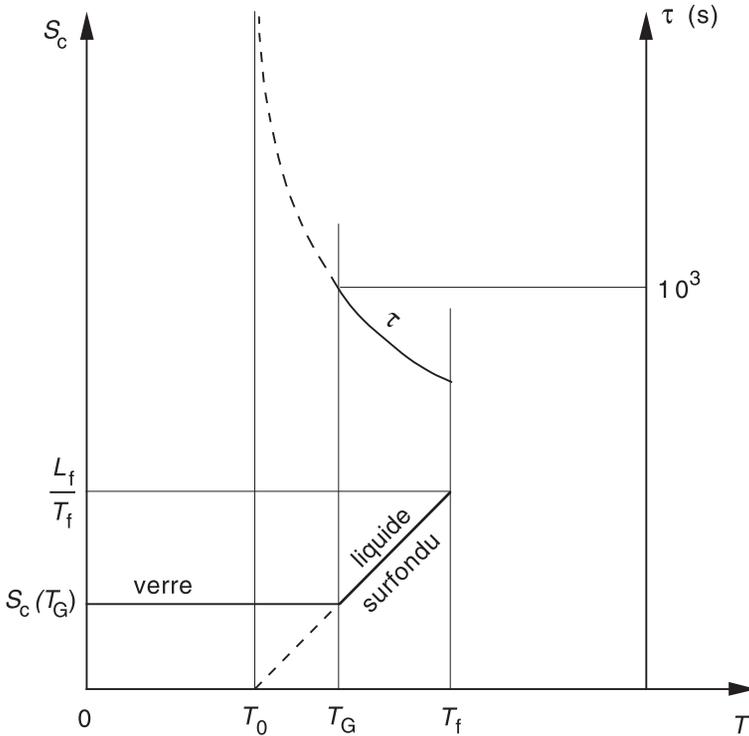
$$S_c(T_G) = S_g(0). \quad (\text{A2.22})$$

Dans les cas où cristal et liquide ont la même composition, si on a pu effectuer les mesures de chaleurs spécifiques de 0 à  $T_c$ , l'entropie résiduelle  $S_g(0)$  est calculable analytiquement en utilisant l'équation (A2.20) :

$$S_g(0) = \frac{L}{T_c} + \int_0^{T_c} \frac{C_{pc}}{T} dT + \int_{T_c}^{T_G} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{T_G}^0 \frac{C_{pg}}{T} dT \quad (\text{A2.23})$$

où  $C_{pc}$  est la chaleur spécifique molaire du cristal.

La Figure A2.12 montre les résultats obtenus [17] dans le cas de la composition  $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$  qui cristallise en diopside. Si on appelle  $S_d$



**FIG. A2.11.** Variations schématiques du temps de relaxation structurale et de l'entropie configurationnelle en fonction de la température.

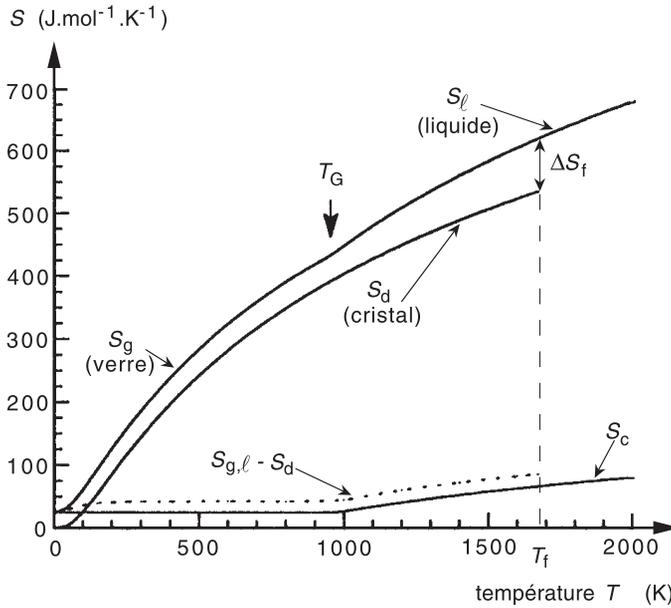
l'entropie du diopside, on observe sur la Figure A2.14 que  $S_{g,\ell} - S_d > S_c$ . Cela signifie que les entropies vibrationnelles du verre et du liquide sont plus grandes que celle du cristal. Toutefois, comme l'ordre à courte distance est le même dans le liquide et dans le cristal, les écarts entropiques sont faibles ce qui explique la grande stabilité du liquide surfondu par rapport à la dévitrification.

Le tableau A2.II présenté par Richet et Bottinga [17] rassemble les valeurs de plusieurs entropies  $S_c(T_G)$  obtenues par calorimétrie.

D'autre part, on s'est rendu compte depuis Haggerty *et al.* [18] que les chaleurs massiques des verres de silicate à  $T_G$  respectent la loi de Dulong et Petit comme le montre l'exemple d'un silicate de sodium (Fig. A2.13) [19]. De ce fait on peut écrire pour les silicates liquides

$$\Delta C_p(T) = C_{p\ell}(T) - C_{pg}(T_G) = C_{p\ell}(T) - \frac{3Rn}{M} \quad (\text{A2.24})$$

où  $n$  est l'atomicité et  $M$  la masse molaire.



**FIG. A2.12.** Entropie du diopside et du verre et du liquide de même composition ( $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ ); d'après [17].

**Tableau A2.II.** Entropies configurationnelles à  $T_G$  déterminées par calorimétrie; d'après [17].

Composition	$T_G$ (K)	$S_c$ à $T_g$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\text{B}_2\text{O}_3$	543	$11,2 \pm 1,0$
$\text{GeO}_2$	980	$6,3 \pm 1,0$
$\text{SiO}_2$	1480	$5,1 \pm 1,0$
$\text{CaSiO}_3$	1065	$8,5 \pm 3,0$
$\text{MgSiO}_3$	874	$8,7 \pm 5,0$
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	1005	$24,3 \pm 3,0$
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1100	$36,7 \pm 6,0$
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	1130	$16,0 \pm 5,0$
$\text{NaAlSiO}_4$	990	$9,7 \pm 2,0$
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	1221	$28,3 \pm 6,0$
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	1035	$56,3 \pm 13,0$
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1160	$36,8 \pm 4,0$

Dans le cas des compositions pour lesquelles  $C_{p\ell}(T)$  et  $S_c(T_G)$  ont été déterminées expérimentalement, on peut obtenir  $S_c(T)$  à partir de

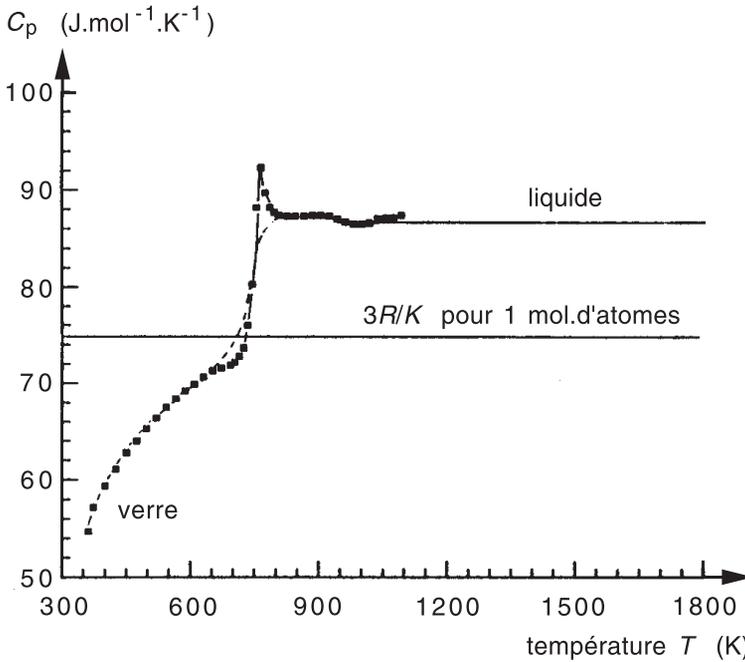


FIG. A2.13. Chaleurs massiques du verre et du liquide de composition  $\text{Na}_{0,276}\text{Si}_{0,724}\text{O}_2$  ; d'après [19].

l'équation (A2.24) associée à l'équation :

$$S_c(T) = S_c(T_G) + \int_{T_G}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (\text{A2.25})$$

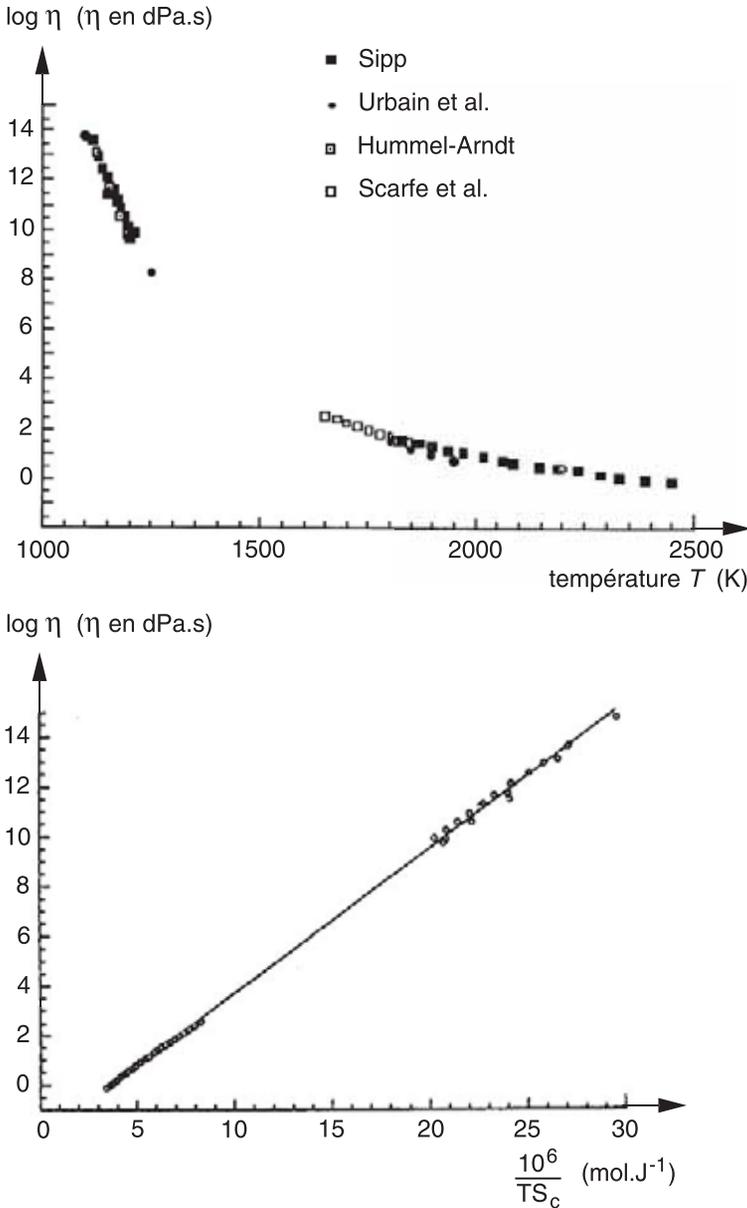
Pour les silicates alcalins,  $\Delta C_p$  ne varie pas avec la température [17]. On peut donc écrire dans ce cas :

$$S_c(T) = S_c(T_G) + \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_G}\right). \quad (\text{A2.26})$$

Par ailleurs nous avons précédemment admis que les temps de relaxation structurale et de relaxation des contraintes varient de la même manière avec la température. On tire donc des équations (A2.13) et (A2.19)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{TS_c}\right) \quad (\text{A2.27})$$

où  $\eta_0$  est une constante.



**FIG. A2.14.** Variation de la viscosité du liquide  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  en fonction de la température et de l'entropie configurationnelle ; d'après [17].

Pour tester l'équation (A2.27), Richet et Bottinga [17] exploitèrent les mesures calorimétriques et de viscosité émanant de plusieurs

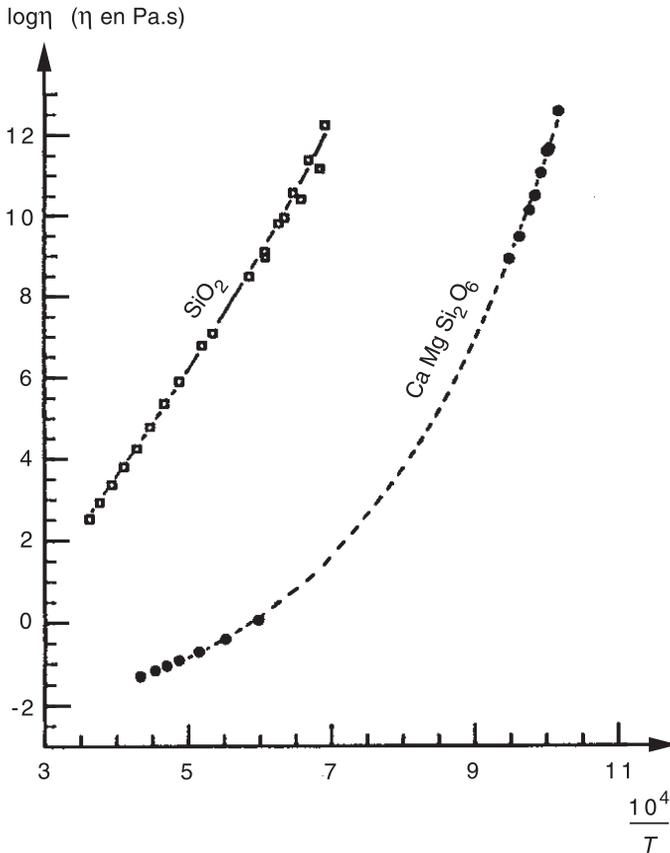
laboratoires [20–23]. La Figure A2.14 montre les résultats obtenus avec le liquide ayant la composition de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . On constate que la relation linéaire entre  $\log\eta$  et  $1/T S_c$ , prévue par l'équation (A2.27) est remarquablement vérifiée. La pente de la droite obtenue conduit à une énergie de  $580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'énergie potentielle  $\Delta\mu$  s'opposant au réarrangement (équation (A2.18)). C'est une valeur convenable car elle coïncide avec l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène et du silicium calculée par dynamique moléculaire pour un silicate et pour la silice [24]. Le terme préexponentiel  $\eta_0$  peut facilement être calculé. La valeur obtenue, soit  $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , introduite dans l'équation (A2.13) conduit à  $\tau_c = 3\cdot 10^{-14} \text{ s}$  si on prend  $G = 3\cdot 10^{10} \text{ Pa}$ . Cette valeur de  $\tau$  est compatible avec la fréquence fondamentale des vibrations d'élongation des liaisons Si—O ( $0,34\cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ).

Le modèle d'Adam et Gibbs apporte une interprétation naturelle à l'écart au comportement arrhénien plus ou moins marqué que présentent les viscosités des silicates liquides, selon leurs compositions. Plus l'entropie configurationnelle varie avec la température, c'est-à-dire plus la chaleur molaire configurationnelle est élevée, plus la courbure des diagrammes ( $\log\eta$ ,  $1/T$ ) est accentuée. On voit sur les Figures A2.15 et A2.16 que la silice qui a une faible chaleur configurationnelle a un comportement quasi arrhénien contrairement au disilicate de sodium qui, lui, a une forte chaleur configurationnelle. Angell [25] a classé les liquides surfondus en liquides « forts » et liquides « fragiles ». Les liquides forts sont généralement constitués d'un réseau moléculaire à liaisons directionnelles covalentes. Les liquides fragiles ont, au contraire, une grande proportion de liaisons non orientées, ce qui offre un beaucoup plus grand nombre de changements possibles de configuration. Dans l'exemple des Figures A2.15 et A2.16, le disilicate, avec ses oxygènes non pontants, est beaucoup plus « fragile » que la silice liquide.

On a vu que lorsque la température du liquide est dans le domaine de transition, son état configurationnel est caractérisé par la température fictive  $T_f$ . L'entropie configurationnelle est donc définie par  $T_f$  et non par  $T$  et, par conséquent, le temps de relaxation et la viscosité dépendent à la fois de  $T$  et de  $T_f$  :

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{B}{T S_c(T_f)} \right]. \quad (\text{A2.28})$$

Lorsque le verre est figé,  $T_f$  ne varie plus et  $\eta$ , d'après l'équation (A2.28), doit avoir un comportement arrhénien. La vérification expérimentale n'est pas facile car il s'agit d'observer un écoulement visqueux n'entraînant pas de modification structurale. La durée des observations doit être à la fois longue par rapport au temps de relaxation des contraintes et courte par rapport au temps de relaxation structurale. Scherer [26] est toutefois parvenu, pour le verre NBS710, à un ajustement convenable des coefficients

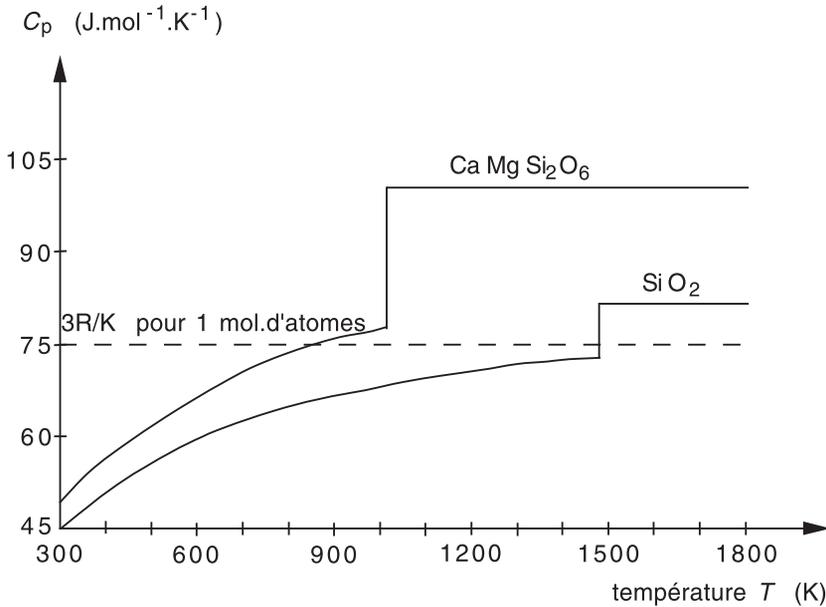


**FIG. A2.15.** Variation de la viscosité de la silice liquide  $\text{SiO}_2$  et du diopside fondu  $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$  en fonction de la température ; d'après [17].

de l'équation (A2.28) à la fois dans le domaine où le liquide est en équilibre et dans le domaine où la structure est figée, en utilisant les données expérimentales de Napolitano *et al.* [27] pour le premier et celles de Mazurin *et al.* [28] pour le second (Fig. A2.17).

Pour la plupart des compositions verrières, la valeur de l'entropie résiduelle à la température de 0° K ne peut être déterminée par voie calorimétrique car les cristaux formés ont généralement une composition différente de celle du liquide. La calorimétrie fournit, en revanche, la valeur de  $\Delta C_p$  ainsi que la position de  $T_G$ . Des équations (A2.26) et (A2.28) on tire :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T \left[ S_c(T_G) + \Delta C_p \ln \left( \frac{T_f}{T_G} \right) \right]} \quad (\text{A2.29})$$



**FIG. A2.16.** Variation des chaleurs molaires de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$  liquides en fonction de la température ; d'après [17].

Si la viscosité a été mesurée dans un domaine de température étendu, les coefficients inconnus  $\eta_0$ ,  $B$ ,  $S_c(T_G)$  peuvent être numériquement déterminés en cherchant le meilleur ajustement de l'équation (A2.29) avec la courbe expérimentale [10].

Lorsque, pour une même composition verrière, on dispose à la fois d'une courbe de viscosité et, pour une vitesse de chauffage connue, d'une courbe de dilatation thermique dans le domaine de la transition vitreuse, on peut comparer le temps de retard structural au temps de relaxation de la contrainte. Dans le cas d'une composition sodocalcique, on trouve que le temps de retard structural volumique est neuf fois plus long que le temps de relaxation de la contrainte de cisaillement [10].

Si, enfin, on connaît la courbe directrice  $\Phi(t)$  pour la composition verrière considérée, on pourra déterminer les variations de propriétés à l'issue d'un traitement thermique défini [26].

## 4. Hétérogénéité du liquide verrogène

Par différentes méthodes expérimentales (RMN, relaxation diélectrique, diffusion Rayleigh...) ainsi que par des simulations numériques de

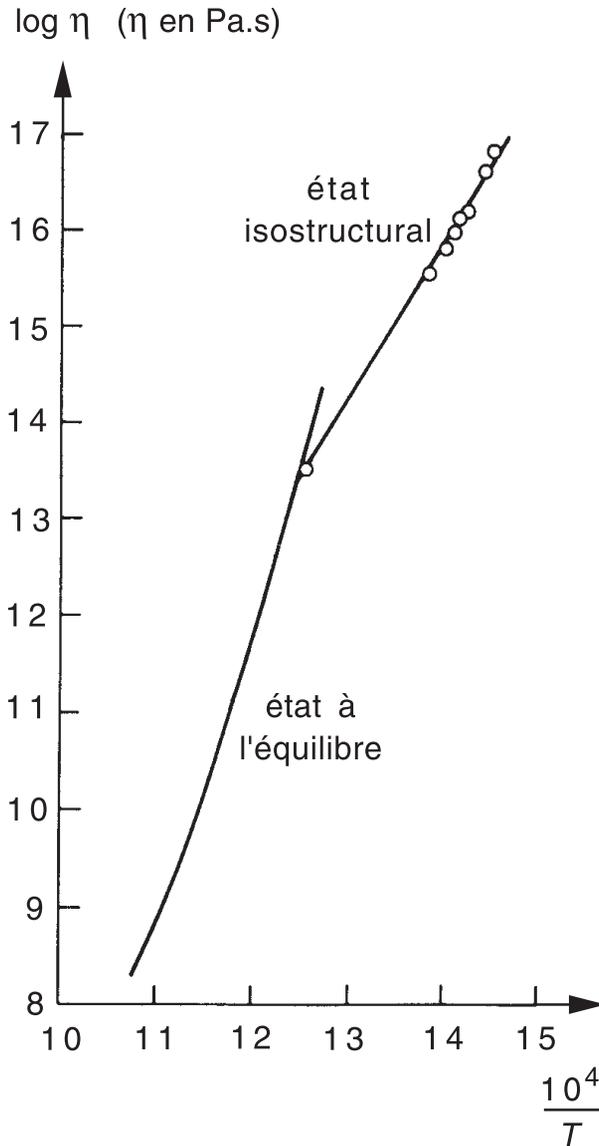


FIG. A2.17. Viscosité du verre NBS710 de part et d'autre de la transition vitreuse; d'après [26].

dynamique moléculaire, on a mis en évidence, dans le domaine de température de la transition vitreuse, la présence d'inhomogénéités dynamiques qui ont été assimilées à des fluctuations d'origine thermique [29].

La taille de ces microrégions, qui est de l'ordre du nanomètre, augmente quand la température s'abaisse. On a proposé d'assimiler ces fluctuations thermiques aux régions d'arrangements coopératifs imaginées par Adam et Gibbs [30, 31]. On a montré en outre qu'à partir des dimensions de ces fluctuations, on pouvait d'une part déterminer la largeur du spectre de relaxation structurale et d'autre part évaluer l'intervalle de températures concerné par la transition vitreuse [30–32].

À la transition vitreuse l'hétérogénéité structurale est figée. On a proposé de relier les rugosités des surfaces « miroir » de fracture du verre de silice et du verre E, mesurées par microscopie à force atomique, à cette hétérogénéité [33].

## Bibliographie

- [1] HAGGERTY J.S., COOPER A.R., in : *Physics of Non-Crystalline Solids*, PRINS J.A. (Ed.), 436 p., North Holland Pub. Amsterdam (1965).
- [2] MOYNIHAN C.T., GUPTA P.K., The order parameter model for structural relaxation, *J. Non-Cryst. Solids* 29, 143–158 (1978).
- [3] MOYNIHAN C.T., Structural relaxation and the glass transition, in : *Structure, Dynamics and Properties of silicate melts*, STEBBINS J.F., Mc MILLAN P.F., DINGWELL D.B. (Eds.), Mineral. Soc. Am. (1996).
- [4] MOYNIHAN C.T., EASTEAL A.J., DEBOLT M.A., TUCKER J., Dependence of fictive temperature of glass on cooling rate, *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 12–16 (1976).
- [5] MARKOVSKY A., SOULES T.F., An efficient and stable algorithm for calculating fictive temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (4), C56–C57 (1984).
- [6] SCHERER G.W., Volume relaxation far from equilibrium, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 374–81 (1986).
- [7] NARAYANASWAMY O.S., A model of structural relaxation in glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (10), 491–98 (1971).
- [8] SPINNER S., NAPOLITANO A., Further studies in the annealing of a borosilicate glass, *J. Res. Nat. Bur. St., Sect. A* 70 (2), 147–52 (1966).
- [9] SASABE H., DEBOLT M.A., MACEDO P.B., MOYNIHAN C.T., Structural relaxation in an alkali-lime-silicate glass, *XIth Proc. Int. Congress on Glass*, Prague, vol. 1, pp. 339–48 (1977).

- [10] GUILLEMET C., GY R., LABROT M., NEUVILLE D., SIPP A., RICHEL P., Viscosity configurational entropy and structural relaxation of a silicate-soda-lime glass, XVIth Int. Congress on Glass, *Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 2, 183–88 (1992).
- [11] LITOVITZ T.A., DAVIS C.M., Structural and shear relaxation in liquids, in : *Physical Acoustics*, MASON W.P. (Ed.), vol. II(A), pp. 281–349, Acad. Press, New-York.
- [12] DUFFRÈNE L., GY R., Viscoelastic constants of a sodalime silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 211, 30–38 (1997).
- [13] GARDON R., NARANAYASWAMY O.S., Stress and volume relaxation in annealing flat glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (7), 380–385 (1970).
- [14] REKHSOON S.M., MAZURIN O.V., Stress and structural relaxation in Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (7), 327–28 (1974).
- [15] GIBBS J.H., DIMARZIO E.A., Nature of the glass transition and the glassy state, *J. Chem. Phys.* 28, 373 (1958); 28, 807 (1958).
- [16] ADAM G., GIBBS J.H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids, *J. Chem. Phys.* 43, 139–46 (1965).
- [17] RICHEL P., BOTTINGA Y., Rheology and configuration entropy of silicate melts, in : *Structure, Dynamics and Properties of silicate melts*, STEBBINS J.F., Mc MILLAN P.F., DINGWELL D.B. (Eds.), Mineral. Soc. Am. (1996).
- [18] HAGGERTY J.S., COOPER A.R., HEASLEY J.H., Heat capacity of three inorganic glasses and supercooled liquids, *Phys. Chem. Glasses* 5, 130–36 (1968).
- [19] YAGEMAN V.D., MATVEEV G.M., Heat capacity of glasses in the system SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, *Fiz. Khim. Stekla* 8, 238–45 (1982).
- [20] URBAIN G., BOTTINGA Y., RICHEL P., Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1061–71 (1982).
- [21] HUMMEL W.J., ARNDT J., Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system, *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 83–92 (1985).
- [22] SCARFE C.M., CRONIN D.J., WENZEL J.T., KAUFMAN D.A., Viscosity-temperature relationships at 1 atm. in the system diopside-anorthite, *Am. Mineral.* 68, 1083–88 (1983).

- 
- [23] SIPP, A., *Relaxation structurale dans les silicates*, Rapport DEA, Université Paris 6 (1993).
- [24] SOULES T.F., Molecular dynamic calculations of glass structure and diffusion in glass, *J. Non-Cryst. Solids* 49, 29–52 (1982).
- [25] ANGELL C.A., Structural instability and relaxation in liquid and glass phases, *J. Non-Cryst. Solids* 102, 205 (1988).
- [26] SCHERER G.W., Use of the Adam-Gibbs equation in the analysis of structural relaxation, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (7), 504–11 (1984).
- [27] NAPOLITANO A., SIMMONS J.H., BLACKBURN D.H., CHIDESTER R.E., Analysis of low temperature viscosity data for three NBS standard glasses, *J. Res. Nat. Bur. St., Sect. A* 78 (3), 323–29 (1974).
- [28] MAZURIN O.V., STARTSEV Yu.K., POTSELUEVA L.N., Temperature dependence of the viscosity of some glasses at a constant structural temperature, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 5 (1), 68–79 (1979).
- [29] SILESCU H., Heterogeneity at the glass transition : a review, *J. Non-Cryst. Solids* 243, 81–108 (1999).
- [30] MOYNIHAN C.T., SCHROEDER J., Non-exponential structural relaxation, anomalous light scattering and nanoscale inhomogeneities in glass-forming liquids, *J. Non-Cryst. Solids* 160, 52–59 (1993).
- [31] DONTN E., The size of cooperatively rearranging regions at the glass transition, *J. Non-Cryst. Solids* 53, 325–330 (1982).
- [32] FISCHER E.W., DONTN E., STEFFEN W., Temperature dependence of characteristic length for glass transition, *Phys. Rev. Lett.* 68 (15), 2344–2346 (1992).
- [33] GUPTA P.K., INNIS D., KURKJIAN C.R., ZHONG Q., Nanoscale roughness of oxide glass surfaces, *J. Non-Cryst. Solids* 262, 200–206 (2000).

# Les différentes sortes de verres naturels

Bien avant l'homme, la nature a, dans de multiples circonstances, créé des variétés vitreuses. Il convient de distinguer les verres naturels d'origine purement minérale de ceux qui sont issus de la matière vivante.

## 1. Les verres d'origine minérale

À côté des verres géologiques qui ont fait l'objet de la plus grande part des recherches concernant les verres d'origine minérale, un nouveau domaine d'étude, consacré aux verres lunaires, s'est développé depuis les missions Apollo.

### 1.1. Les verres géologiques

Les verres géologiques sont des témoins de l'histoire de notre planète. Ils subissent les épreuves combinées de la dévitrification et de la corrosion par l'eau. La durée des âges géologiques constitue pour eux un test de longévité.

En utilisant les méthodes radiochronologiques, notamment celle reposant sur la transformation  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ , on constate que la plupart des verres géologiques datent de l'ère tertiaire c'est-à-dire qu'ils ont moins de 65 millions d'années.

Les verres géologiques ont le plus souvent une origine interne, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une éruption volcanique, mais ils peuvent aussi avoir une origine externe.

#### 1.1.1. Les verres volcaniques

Les magmas terrestres ont généralement, par suite de leurs compositions, notamment de leur teneur en eau, des viscosités trop basses pour éviter la cristallisation lors de leur refroidissement, si bien que les roches cristallisées sont bien plus répandues que les roches vitreuses.

Les roches vitreuses les plus connues sont les **obsidiennes** qui ont des compositions proches de celles des granites. Ce sont des verres silico-alumineux contenant moins de 10 % d'alcalins et moins de 1 % d'eau. Leur coloration très foncée est due à la présence de 2 % environ d'oxyde de fer. Les gisements les plus connus se trouvent en Islande, dans les îles Éoliennes, les Canaries et au Wyoming. Elles proviennent de coulées de laves qui, par suite de leur très grande viscosité et de leur parfaite pureté, se sont refroidies sans cristalliser.

Les peuples primitifs ont utilisé la fracture conchoïdale de l'obsidienne avec ses surfaces polies et ses arêtes vives, pour confectionner des armes et des outils tranchants ou pointus ainsi que des bijoux. Au Néolithique, l'existence, dans les Cyclades, de peuplades maîtrisant le façonnage de l'obsidienne a été attestée. Les Grecs et les Aztèques en firent des miroirs.

Les **ponces** ont des compositions voisines de celles des obsidiennes. Elles se forment généralement lors de l'éjection brutale d'un bouchon de cheminée volcanique. Au cours de la décompression, les fluides dissous dans le magma produisent des bulles de gaz en grand nombre, séparées par de fines parois vitreuses. Ces cloisons peuvent éclater. Il se forme alors des « cendres » très sensibles à l'érosion.

Beaucoup moins répandues à l'état massif que les obsidiennes, les **tachylites** sont des verres silico-alumineux calciques et ferromagnésiens dont la composition pauvre en silice s'apparente à celle des basaltes. On les rencontre généralement sous forme de pellicules millimétriques à la surface des coulées de laves basaltiques, lorsque le refroidissement a été assez rapide. Ces verres sont facilement altérés par l'eau à cause à la fois de leur composition et de leur faible épaisseur. Sous forme de cendres, les tachylites constituent des dépôts très étendus au fond des océans. Les gisements de tachylites les plus connus se trouvent dans les îles Hébrides, les îles Hawaii et près de l'Etna.

### 1.1.2. Les verres géologiques d'origine externe

De la silice vitreuse qu'on appelle **lechatéliérite**, peut être produite si une roche siliceuse (ou du sable quartzéux) est brutalement portée à une température supérieure à 1700 °C. Lorsque la chaleur provient de la foudre, le verre obtenu s'appelle **fulgurite**. Si les fulgurites sont produites à partir de sable désertique, cas le plus fréquent, le passage de la foudre forme de longues tiges creuses de silice vitreuse.

Lorsque l'énergie est due à l'impact d'une météorite, les roches transformées en verre par le métamorphisme du choc sont appelées **impactites**. On a par exemple trouvé près du cratère d'impact de Wabar, au sud de l'Arabie, des gouttes de verre de silice vitreuse avec des inclusions métalliques de fer et de nickel provenant de la météorite.

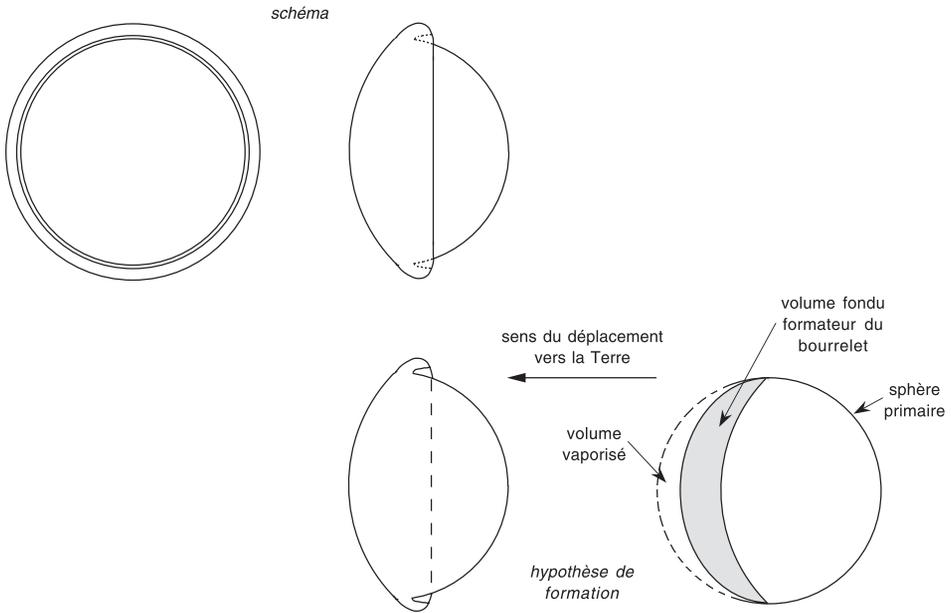
Un exemple célèbre d'impactite est le **verre lybique**. C'est un verre très transparent dont les fragments sont dispersés dans le désert de Lybie près de la frontière égyptienne. On a observé dans ce verre une teneur notable en métaux du groupe du platine qui sont toujours présents dans les météorites. Bien qu'on n'ait pas trouvé jusqu'ici le cratère d'origine, il paraît assuré que ce verre résulte de la fusion du grès de Nubie, roche présente dans la région et de composition très voisine de celle du verre lybique.

Contrairement aux impactites ordinaires qui se trouvent toujours à proximité des cratères d'impact, les **tectites** sont distribuées sur des aires bien délimitées situées à des distances pouvant atteindre plusieurs milliers de kilomètres du cratère d'origine. On a longtemps évoqué à leur sujet une hypothétique origine extra-terrestre mais actuellement, on s'accorde à penser qu'elles résultent plutôt de l'impact oblique de très grosses météorites sur la surface du globe. On suppose que les pressions énormes et les températures extrêmes engendrées par de tels impacts produisirent la fusion des roches percutées et la formation dans l'atmosphère de brouillards de gouttes de silicate fondu qui devinrent des verres avant de retomber sur terre, sans qu'il y ait eu à aucun moment contact physique entre ces gouttes et la météorite.

La masse des tectites varie de 1 g à 13 kg. La morphologie de certaines d'entre elles, recueillies en Australie (australites), laisse penser à un processus de formation en deux étapes [1]. Après une première fusion lors de l'impact et un refroidissement donnant une sphère de verre, un réchauffement aérodynamique se produirait par suite des frottements de la bille sur les couches de l'atmosphère lors de son retour à grande vitesse sur la Terre. Il en résulterait une fusion et une vaporisation partielle de la partie avant de la bille. Ce double processus donne finalement à la tectite une forme de bouton (Fig. A3.1).

Les compositions des tectites sont dérivées de celles de roches sédimentaires siliceuses, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle elles proviennent de l'impact des couches superficielles terrestres. Par exemple, la composition pondérale des tectites trouvées aux États-Unis (bédiasites) et qui ont 35,4 millions d'années est la suivante [2] :  $\text{SiO}_2$  76,37,  $\text{TiO}_2$  0,76,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,78,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,19,  $\text{FeO}$  3,81,  $\text{MgO}$  0,63,  $\text{CaO}$  0,65,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,54,  $\text{K}_2\text{O}$  2,08. Une particularité des tectites est leur très faible teneur en eau (moins de 0,01 % en masse). Cela pourrait provenir de ce que, au cours du choc, la roche fondue passe par l'état de fluide supercritique [3].

Six champs de tectites relativement bien délimités ont été reconnus à ce jour avec des datations assez précises. Le dosage des éléments en traces et les rapports isotopiques ont permis d'établir dans certains cas des correspondances entre le champ de tectites et un cratère d'origine (Tab. A3.I).



**FIG. A3.1.** Formation du « bouton » d'australite au cours du retour sur Terre de la sphère primaire de verre ; d'après [1].

**Tableau A3.I.** *Champs de tectites.*

Variétés de tectites	Champ	Cratère d'impact	Âge (millions d'années)
Bédiasites	États-Unis	?	35,4
Moldavites	Bohème et Moravie	Cratère Ries (Allemagne)	14,6
Tectites ivoiriennes	Côte d'Ivoire	Lac Bosumtwi (Ghana)	1,3
Australites	Australasie	?	0,8
Irghizites	Oural méridional	Zhamanshin (Kazakstan)	1,1
Tectites caraïbes	Caraïbes Mexique	Chicxulub (Mexique)	64,5

En 1980, le géologue W. Alvarez avait constaté une très forte teneur en iridium dans diverses strates de roches datant de la frontière

chronologique entre le crétacé et le tertiaire. Comme la teneur en iridium des météorites est environ mille fois plus élevée que sur Terre, il attribua le pic d'iridium observé à la collision, à cette époque, d'une énorme météorite avec la Terre. Par la suite, des tectites datées de 64,5 millions d'années ont été trouvées à Haïti dans une couche de roches sédimentaires riches en iridium confortant l'hypothèse d'un impact de forte énergie cinétique. En 1991, un cratère d'environ 260 km de diamètre et de 65 millions d'années fut découvert à Chicxulub en bordure de la presqu'île du Yucatan près du Cancun, enseveli sous 1 km de sédiments.

Selon Alvarez, les effets climatiques catastrophiques entraînés par cette collision expliqueraient la disparition des dinosaures et d'autres espèces animales. D'autres géologues pensent au contraire que la véritable cause de cette extinction serait le volcanisme très intense qui régnait à la fin du crétacé et qui aurait perturbé le climat en éjectant d'épaisses volutes de gaz carbonique et d'oxydes de soufre. D'autre part, une énorme inondation de basalte aurait eu lieu à-peu-près à la même époque provoquée peut-être par le choc de la météorite. La controverse n'est pas close. . .

## 1.2. Les verres lunaires

L'absence d'eau sur la Lune rend les magmas visqueux et donc favorise la formation de verres. C'est ainsi que le sol lunaire contient une grande variété de roches vitreuses [4], dérivées des roches lunaires d'origine et transformées par les multiples impacts de météorites et par les cendres volcaniques. Les fragments de verre lunaire rapportés par les expéditions Apollo et qui firent l'objet d'examen par de nombreux laboratoires [5], ont permis de mettre en évidence cette double transformation. Une part importante du sol est constituée d'agglomérats de particules cristallines incrustées dans une matrice vitreuse provenant de la lave éjectée durant les éruptions. Dans certains cas la composition de cette matrice vitreuse est proche de celle des olivines ((MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

## 2. Les verres d'origine biochimique

Les verres naturels biologiques sont surtout constitués de silice. On a évalué que chaque année se déposent au fond des océans plusieurs gigatonnes de silice sous des formes très variées : coquilles de végétaux unicellulaires et squelettes d'éponges et de mollusques [6].

La synthèse biologique de la silice s'effectue dans des conditions douces de température et de pH. Il semble qu'une protéine, encore mal identifiée, permette la capture de l'acide silicique du milieu extérieur [7].

## 2.1. Les diatomites

Les diatomites sont des roches à grande porosité formées par les coquilles des diatomées, algues unicellulaires siliceuses. Très friables, elles forment, lorsqu'elles sont broyées, une farine très fine, le **kieselguhr**, qu'on emploie industriellement comme agent de polissage, comme élément de filtre ou comme isolant thermique.

## 2.2. Les spicules

Certaines variétés d'éponges ont un squelette minéral soit calcaire soit siliceux formé d'éléments appelés spicules, répartis dans tout le corps de l'éponge ou concentrés pour former des fibres. Dans le cas des éponges hexactinellides, les spicules siliceux en forme de fibres sont constitués d'un axe central de protéines entouré de silice vitreuse hydratée. Les éponges *Monorhaphis*, qui font partie de cette classe, développent des spicules gigantesques (longueur : 1 m, diamètre : 5 mm) qu'elles utilisent comme pieu d'ancrage pour ne pas être entraînées par les courants marins. La ténacité du spicule *Monorhaphis* est très élevée par suite de sa texture constituée de tubes circulaires de quelques microns d'épaisseur qui s'emboîtent exactement les uns dans les autres [8].

Une autre variété d'éponges siliceuses, *Rossella racovitzae*, développe un squelette sous forme d'aiguilles faisant saillie dans toutes les directions. Selon R. Cattaneo-Vietti, outre leur fonction protectrice, ces fibres joueraient pour cette éponge en forme d'oursin un rôle de conducteur de lumière, comme le feraient des fibres optiques. Une étude récente [9] sur les spicules en silice de l'éponge *Euplectella*, qui fait aussi partie de la classe des hexactinellides, a montré que ces spicules ont également une texture rappelant celle des fibres optiques : un cœur de quelques micromètres entouré d'une gaine d'environ 50  $\mu\text{m}$  de plus bas indice de réfraction. Autour de cette gaine, une structure lamellaire analogue à celle du *Monorhaphis* confère à ce spicule une ténacité remarquable.

À l'état fossile, les spicules forment des roches siliceuses claires et poreuses appelées **spongolites**.

## Bibliographie

- [1] CHAPMAN D.R., LARSON H.K., On the lunar origin of tektites, *J. Geophys. Res.* vol. LXVIII (1963).
- [2] GLASS B.P., Tektites, in : Introduction to Planetary Geology, 145–172, Cambridge University Press (1982).

- 
- [3] MELOSH H.J., ARTEMIEVA N., How does tektite glass lose its water? *Lunar and Planetary Science XXXV*, 1723 (2004).
- [4] BOUSKA V., *Natural Glasses* 2nd ed., Ellis Horwood, New York (1988).
- [5] GREENE C.H., PYE L.D., STEVENS H.J., RASE D.E., KAY H.F., *Proc. 2nd lunar sci. conf.*, vol. 3, pp. 2049–2055, MIT Press, Cambridge (1971).
- [6] SIMPSON T.L., VOLCANI B.E., *Silicon and siliceous structures in biological systems*, Springer-Verlag, New York (1981).
- [7] HILDEBRAND M., VOLCANI B.E., GASSMAN W., SCHROEDER J.J., A gene family of silicon transporters *Nature*, 385, 688 (1997).
- [8] LÉVI C., BARTON J.L., GUILLEMET C., LE BRAS E., LEHUÉDÉ P., A remarkably strong natural glassy rod : the anchoring spicule of the *Monorhaphis* sponge, *J. Mater. Sci. Lett.* 8, 337–39 (1989).
- [9] SUNDAR V.C., YABLON A.D., GRAZUL J.L., ILAN M., AIZENBERG J., Fibre- optical features of a glass sponge, *Nature* 424, 899 (2003).



# Les voies non-conventionnelles pour obtenir des verres

Le refroidissement rapide d'un liquide ne constitue pas le seul moyen de former des verres. De nombreux verres peuvent être obtenus directement depuis un autre état de la matière (Fig. A4.1) ou par polymérisation à partir d'une solution à basse température.

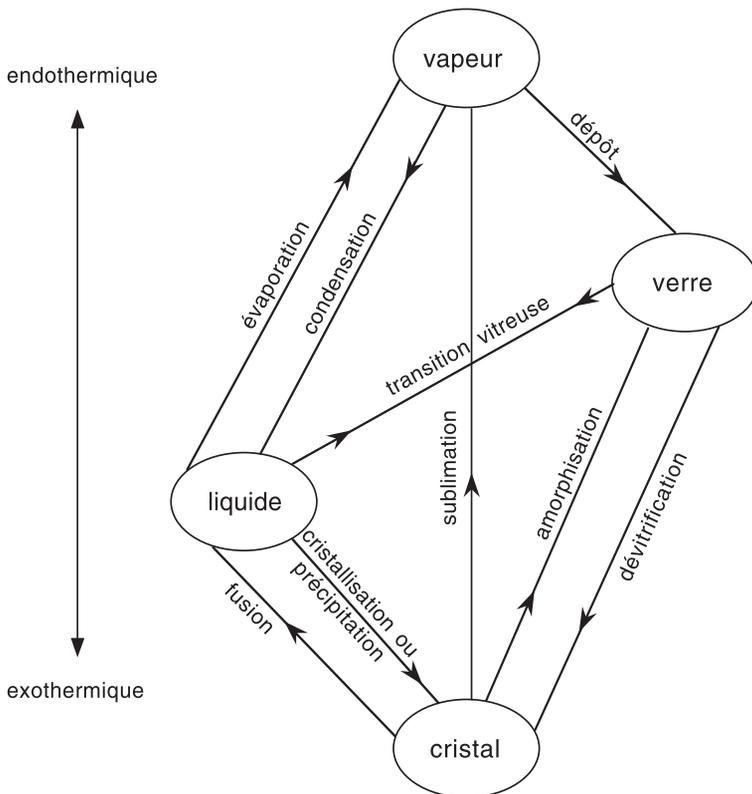


FIG. A4.1. Correspondances entre états de la matière.

## 1. Amorphisation du cristal

On a déjà signalé (Chap. 1, Sect. 1) que le bombardement de cristaux par des particules de haute énergie (particules  $\alpha$ , rayons  $\beta$  ou neutrons rapides) peuvent déloger de leurs sites, de manière irréversible, les atomes du réseau cristallin [1]. On peut également obtenir des verres en appliquant à des cristaux des ondes de choc d'intensité suffisante. De la silice vitreuse est ainsi produite en soumettant du quartz à des pressions transitoires d'intensité comprise entre 35 MPa et 40 GPa. À des pressions supérieures, la chaleur dégagée entraîne la fusion du cristal [2].

Les contraintes de cisaillement appliquées lors du broyage d'un cristal peuvent aussi conduire à un verre [3]. Ce phénomène a été observé notamment en broyant du quartz ou du sulfure de germanium  $\text{GeS}_2$ .

## 2. Formation d'un verre à partir de l'état gazeux

On distingue deux catégories de méthode de dépôt d'un verre à partir de la phase gazeuse : les dépôts non-réactifs et les dépôts réactifs.

### 2.1. Dépôts non-réactifs

La manière la plus simple pour obtenir des couches minces vitreuses consiste à condenser des espèces préalablement évaporées. Si la condensation s'effectue sur une paroi froide, il se forme un film amorphe car les atomes déposés n'ont pas la mobilité suffisante pour se disposer selon le motif cristallin. Dans l'industrie des semi-conducteurs, des éléments comme Si, Ge, Se ou des alliages comme AsS, après avoir été mis en poudre, sont évaporés sous vide puis se condensent sur une paroi froide en formant un film amorphe. Des verres métalliques de Fe, Co ou Bi sont également préparés par ce procédé. L'évaporation peut être réalisée par effet Joule, par un laser ou par un canon à électrons.

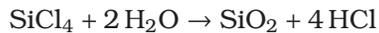
Une autre méthode très utilisée pour obtenir des couches minces ampoules est la **pulvérisation cathodique**. Elle consiste à appliquer une tension de plusieurs milliers de volts dans une enceinte contenant un gaz inerte comme l'argon sous basse pression. Le gaz devient un plasma dont les ions positifs projetés sur la cathode en arrachent les atomes de surface sans réagir avec eux. Ceux-ci se déposent sur un substrat placé à proximité.

### 2.2. Dépôts réactifs

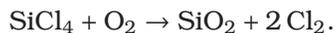
Les dépôts réactifs se forment à la suite de réactions entre espèces chimiques gazeuses ou à la suite de leur décomposition. Si le substrat est

chaud, une couche mince vitreuse se forme à partir des produits de réaction. Si le substrat est froid, le dépôt est une suie dont le frittage est réalisé par un chauffage ultérieur. Il existe trois types de méthodes pour réaliser les dépôts réactifs :

- **La pulvérisation cathodique réactive** qui se distingue de la simple pulvérisation cathodique par l'ajout à l'argon d'un gaz réactif comme l'oxygène. Des couches de silice vitreuse sont ainsi couramment obtenues avec une cible en silicium.
- **L'évaporation « flash »**, procédé par lequel on produit dans une enceinte des vapeurs qui, par l'action d'une décharge électrique, se décomposent ou réagissent entre elles. Des couches de silicium sont déposées par cette méthode en utilisant la décomposition du gaz silane  $\text{SiH}_4$ , notamment pour les applications photovoltaïques.
- **Le dépôt chimique à partir de vapeurs ou de plasmas** (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD) qui consiste à provoquer, en mélangeant des vapeurs, une réaction en phase gazeuse à proximité d'une paroi. Selon le procédé, la chaleur est apportée par une flamme ou par la paroi elle-même. On obtient de cette manière une suie de silice vitreuse ultra pure par hydrolyse du chlorure de silicium



ou par son oxydation :



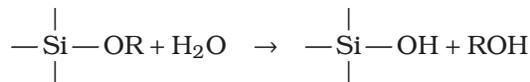
Ces réactions sont largement utilisées dans l'industrie des fibres optiques. Pour débarrasser la suie de verre des impuretés sous forme d'OH, on la traite par des gaz comme  $\text{SOCl}_2$  ou un mélange de chlore et d'hélium.

### 3. Formation d'un verre par polycondensation : le procédé sol-gel

Dans les procédés conventionnels d'élaboration des verres, les matières premières sont des cristaux qu'il faut porter à la température élevée du liquidus pour obtenir la structure désordonnée du liquide puis du verre. Depuis 1980 les chercheurs consacrent beaucoup d'études au procédé sol-gel qui offre la perspective d'obtenir un verre sans recourir à ces hautes températures. Cette méthode décrite pour la première fois en 1845 [4] repose sur des réactions apparentées à la polycondensation par laquelle deux molécules se combinent avec élimination d'une molécule d'eau formant ainsi le motif élémentaire d'une macromolécule. Dans le

procédé sol-gel on enchaîne des unités monomères  $[\text{SiO}_4]$  pour construire le réseau désordonné de la silice vitreuse [5–11].

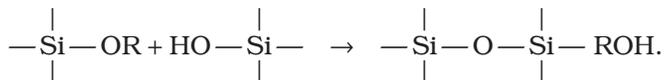
Il faut, pour commencer, disposer d'un précurseur moléculaire, c'est-à-dire d'un composé dont la molécule contient un silicium entouré d'oxygènes dans une configuration tétraédrique. Cette molécule constitue la « brique » du futur réseau. Les substances les plus employées sont des alcoxydes de silicium : le tétraéthylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  et le tétraméthylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , qu'on dissout dans l'alcool. On ajoute progressivement de l'eau à la solution. Il en résulte la substitution graduelle des groupes OR (où R est le radical alkyl) par des OH :



À la suite de cette hydrolyse a lieu une phase de condensation car les fonctions réactives  $\text{Si}-\text{OH}$  produisent des liaisons siloxanes  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  en réagissant, soit entre elles :



soit avec un groupe OR :



Ces réactions, qui ont lieu à la température ambiante, provoquent l'accroissement continu de la viscosité de la solution. Celle-ci passe progressivement à l'état de « **sol** », c'est-à-dire d'une dispersion colloïdale d'oligomères, puis à l'état de « **gel** », réseau tridimensionnel de molécules dans les pores duquel le solvant et les produits des réactions sont emprisonnés (Fig. A4.2).

L'étape suivante du procédé consiste à sécher le gel par chauffage, c'est-à-dire à évaporer la phase liquide retenue dans ses pores [5]. Cette opération est délicate lorsque le volume du gel est important car, dès qu'il existe des interfaces liquide-gaz, il apparaît des forces capillaires d'autant plus élevées que les pores sont étroits. Il en résulte des contraintes provoquant des fissurations du gel. On aboutit à la fin du séchage à une poudre de silice, si la montée en température n'a pas été extrêmement lente. Pour garder au gel son intégrité, on peut adopter des conditions de température et pression hypercritiques pour le solvant, de telle sorte qu'il n'y ait plus d'interfaces liquide-gaz et donc plus de pression capillaire [6].

À la suite de l'opération de séchage, on obtient un **aérogel**, substance très fragile et très légère dont la masse volumique est de l'ordre de

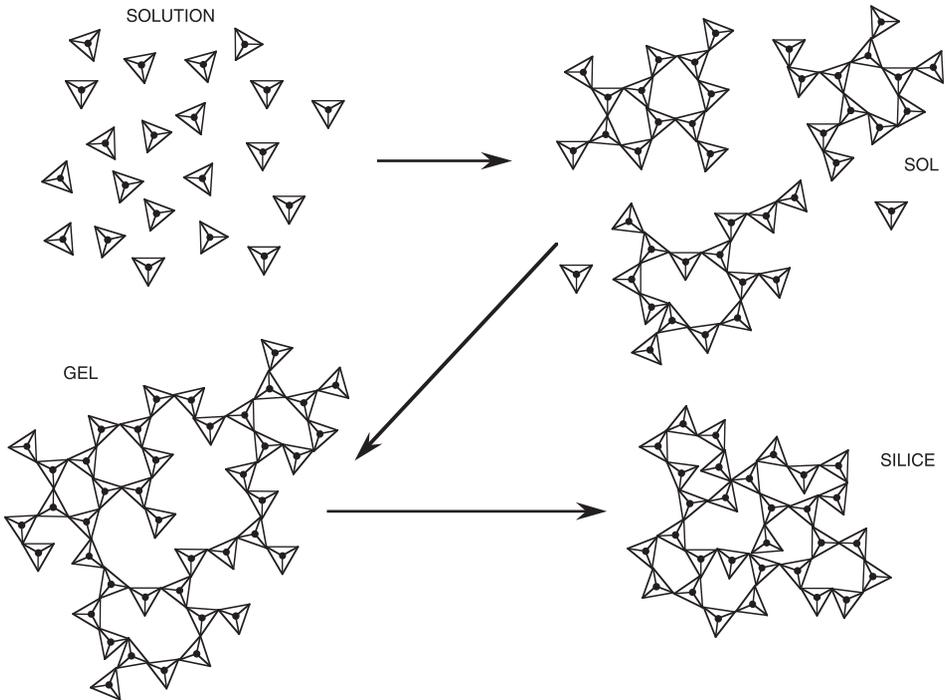


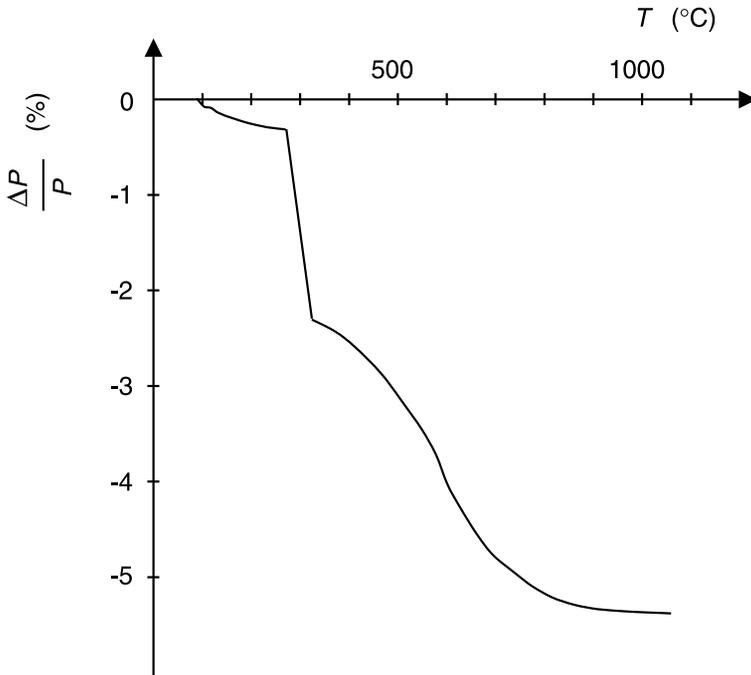
FIG. A4.2. Formation de silice par le procédé sol-gel.

$0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'aérogel contient des groupes résiduels OH et OR. Pour transformer l'aérogel en silice on élève progressivement la température jusqu'au domaine de transition vitreuse [7]. Dès  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  les groupes OR sont remplacés par des OH puis, entre  $300$  et  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , les OH sont éliminés. Il en résulte une perte de poids de  $5 \%$  environ (Fig. A4.3).

L'aérogel, de même que la suie de silice obtenue à partir de vapeurs de  $\text{SiCl}_4$  (Sect. 2.2.), est transformable en un verre massif par un traitement thermique : le **frittage**. La densification s'effectue par écoulement visqueux. D'après Frenkel [8] l'énergie disponible pour l'écoulement visqueux est égale à la réduction d'énergie de surface. Il résulte de cette hypothèse que la cinétique de la densification est telle que :

$$\frac{d\rho}{\rho_0 dt} \approx C \frac{\sigma}{\eta}$$

où  $\rho_0$  est la masse volumique de la phase solide,  $\rho$  la masse volumique du gel,  $\sigma$  la tension superficielle et  $\eta$  la viscosité.  $C$  est une constante. Scherer a démontré la validité de cette hypothèse [9]. L'action motrice de la tension superficielle ne se fait sentir que lorsque la viscosité s'est

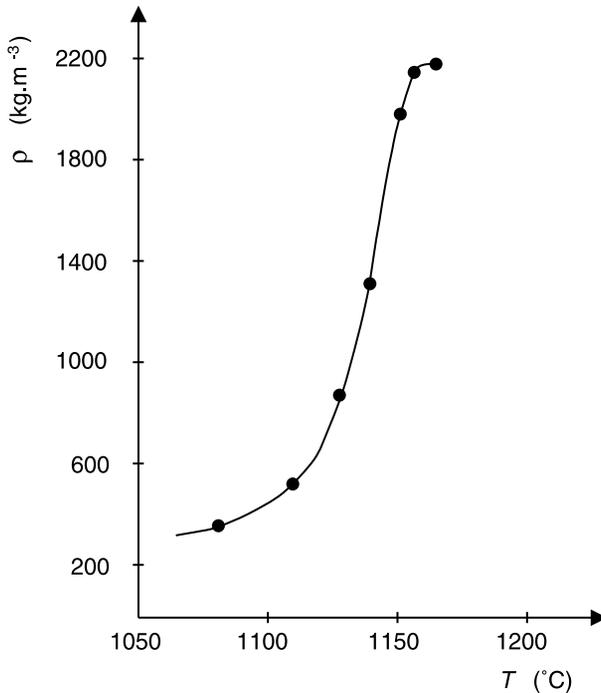


**FIG. A4.3.** Variation relative de la masse d'un aérogel de silice en fonction de la température ; d'après [7].

suffisamment abaissée c'est-à-dire à partir de 1000 °C. À 1150 °C, on atteint la densité de la silice (Fig. A4.4). Par rapport à l'élaboration de la silice par fusion de grains de sable, on gagne 550 °C car la température de fusion du quartz est supérieure à 1700 °C.

À l'issue de la phase de séchage, il subsiste généralement un gradient de concentration en OH. Il en résulte donc un gradient de viscosité qui peut, comme l'a suggéré Scherer [5], avoir une influence favorable sur l'opération de frittage, en faisant débiter la condensation du cœur avant celle des surfaces.

Les opérations de séchage et de densification sont largement simplifiées lorsque la solution colloïdale est déposée sous forme d'un film sur un substrat. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent rapidement au contact d'une atmosphère contrôlée. La proximité d'une surface libre empêche tout développement de contrainte élevée. Pratiquement la plupart des applications sol-gel concernent les revêtements. Le dépôt du film est réalisé soit par trempage de la pièce dans le récipient contenant la solution, soit par pulvérisation, soit par centrifugation. Des films de silice dont l'épaisseur peut atteindre 1  $\mu\text{m}$  sont



**FIG. A4.4.** Variation de la masse volumique d'un aérogel au cours de son échauffement, vitesse de chauffage  $0,8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ; d'après [7].

couramment obtenus. En changeant la nature des alcoxydes on peut synthétiser des couches de verre de différents systèmes ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , borosilicates, aluminosilicates. . .). Parmi les nombreuses applications des revêtements sol-gel, l'une des plus connues concerne l'empilement de couches interférentielles de haut et bas indices de réfraction (par exemple  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) afin de contrôler la réflectivité de vitrages ou de pièces d'optique. Des films protecteurs sol-gel de silice et de zirconie ayant un effet anticorrosion sur des métaux ou antirayure sur des polymères ont été développés. La technique sol-gel peut conduire à des couches hydrophobes, riches en fluor, déposées sur des pare-brise. Enfin des couches conductrices transparentes à base d'oxydes d'étain et d'indium ont été également mises au point.

Lorsque la viscosité du gel atteint la valeur convenable, il est possible d'obtenir des fibres par étirage ou extrusion. Après densification on aboutit à des fibres très réfractaires de silice ou de silico-aluminate qui ont trouvé des applications aérospatiales.

Par ailleurs les caractéristiques du procédé sol-gel permettent d'introduire des molécules organiques au sein du réseau minéral [10]. On peut créer de nouveaux types de verre en utilisant, au lieu de l'alcoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , un précurseur mixte comme  $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$  ou comme  $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$  qui contient à la fois les fonctions hydrolysables  $\text{Si}-\text{OR}$ , génératrices du réseau de silice, et des fonctions organiques  $\text{Si}-\text{R}'$  qui restent fixées sur le squelette de silice. Souvent les groupements  $\text{R}'$  jouent le rôle de modificateur. Ils confèrent alors à la silice de nouvelles propriétés optiques, chimiques ou d'hydrophobie.

Si, en revanche,  $\text{R}'$  est un groupement polymérisable (époxy, vinyl, méthacrylate), il se comporte comme un formateur. On aboutit alors à des matériaux **hybrides**, sorte de nanocomposites qui se situent entre les verres minéraux et les polymères, notamment en ce qui concerne le module de Young. On appelle parfois ces substances des ormosils (*organically modified silicates*).

D'autres matériaux hybrides peuvent être obtenus en dissolvant une molécule organique dans la solution d'alcoxyde initiale. Le réseau de silice qui se forme après l'hydrolyse et la condensation de la solution provoque une encapsulation de la molécule organique. On utilise ce procédé pour introduire des chromophores organiques dans un verre, en particulier des spiropyranes dont les propriétés photochromiques sont bien établies.

## Bibliographie

- [1] MAZIERES C., Les solides non cristallins, Presses Universitaires de France (1978).
- [2] STÖFFLER D., in : *Natural Glasses*, Pye L.D., O'Keefe J.G., Frechette V.D. (Eds.), pp. 465–502, North-Holland, Amsterdam (1984).
- [3] ROY R., J. Classification of non crystalline solids, *J. Non-Cryst. Solids* 3, 33–40 (1970).
- [4] EBELMEN J.J., Séance de l'Académie des Sciences du 25-08-1845.
- [5] BRINKER C.J., SCHERER G.W., Sol-Gel Science Academic Press, New-York, (1990).
- [6] PRASSAS M., PHALIPPOU J., ZARZYCKI J., Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation, *J. Mater Sci.* 19, 1656 (1984).
- [7] WOIGNIER T., PHALIPPOU J., PRASSAS M., Glasses from aerogels. Part 2 : the aerogel-glass transformation, *J. Mater Sci.* 25, 3111 (1990).

- 
- [8] FRENKEL J., Viscous flow of cristalline bodies under the action on surface tension, *J. Phys.* (Moscou) 9 (5), 385–391 (1945).
- [9] SCHERER G.W., Sintering of low-density glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 60(5-6) 236–246 (1977).
- [10] SANCHEZ C., BABONNEAU F., *Matériaux hybrides*, Masson, Paris (1996).
- [11] LIVAGE J., Les procédés sol-gel, *Verre* 6(5), 12–16 (2000).



La viscoélasticité est l'étude des corps dont le comportement mécanique s'apparente à la fois à celui des solides élastiques et des liquides visqueux. Les principales caractéristiques d'une substance viscoélastique sont d'une part sa réponse au cours du temps lorsqu'elle est soumise à une contrainte ou à une déformation et d'autre part la variation de cette réponse avec la température.

## 1. Linéarité

La viscoélasticité est liée étroitement à la transition vitreuse puisque ces deux phénomènes sont conditionnés par l'évolution de la viscosité avec la température. Toutefois, le comportement viscoélastique que l'on observe dans le domaine de transition est plus simple que la relaxation structurale. Il s'agit en général d'un phénomène **linéaire**, c'est-à-dire que l'on peut admettre que les coefficients qui gouvernent la loi de comportement ne changent pas au cours du temps et ne dépendent pas de l'intensité des sollicitations, à condition que la température reste constante et que le verre soit stabilisé.

Le principe de superposition de Boltzmann s'applique à la viscoélasticité linéaire. Dans l'énoncé de ce principe, les termes « déformation » et « contrainte » peuvent être permutés : « La contrainte (ou la déformation) supportée par un corps à un instant donné est la somme des contraintes (ou des déformations) que chacune des déformations (ou des contraintes) qu'il a subies dans le passé aurait produites à l'instant actuel si elle avait agi seule (Fig. A5.1). »

La linéarité de la viscoélasticité est le plus souvent sauvegardée parce que les tests mécaniques ne provoquent que des variations relatives de volume très faibles (inférieures à  $10^{-4}$ ) qui n'entraînent pas de changement sensible de la mobilité des éléments moléculaires du réseau. Au contraire la linéarité n'est plus maintenue, au cours d'un essai de relaxation structurale, dès qu'il implique un échelon de température supérieur

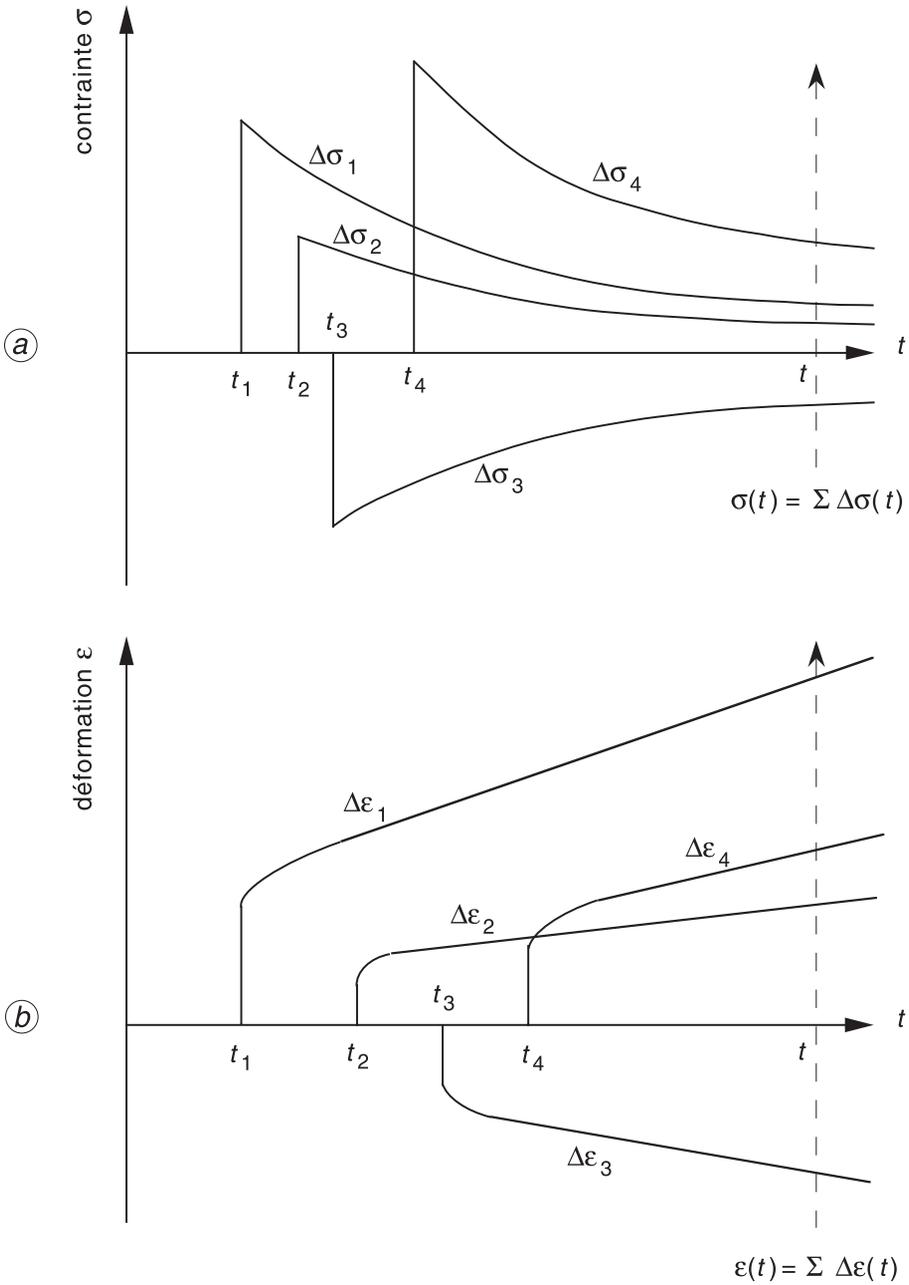


FIG. A5.1. Principe de superposition de Boltzmann. (a) : Relaxation (déformations imposées); (b) : Fluage (contraintes imposées).

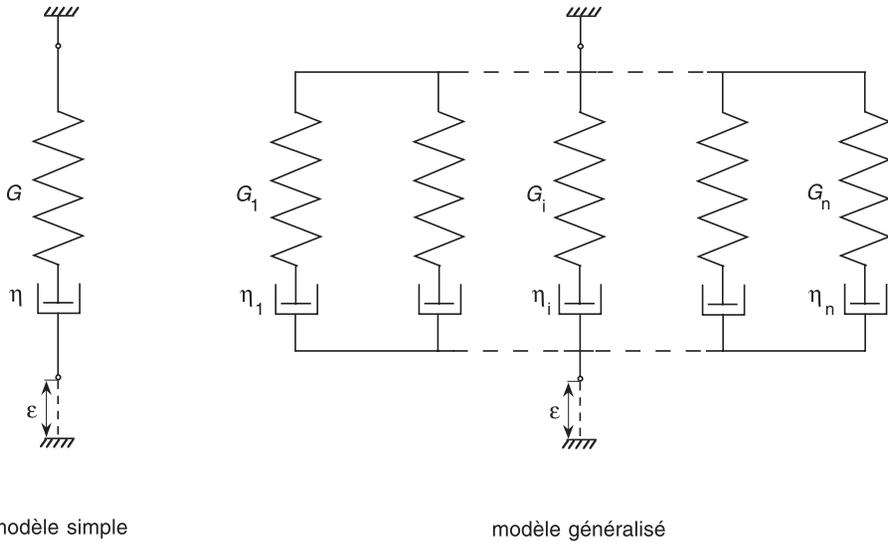


FIG. A5.2. Modèles de Maxwell.

ou égal à 10 °C. La variation de volume résultante est alors, en effet, d'un ordre de grandeur plus élevé qu'au cours d'un essai mécanique [1].

Tout comportement viscoélastique peut être décrit à l'aide de combinaisons de deux modèles mécaniques simples : le ressort qui représente le comportement élastique  $\sigma = G\epsilon_e$  et l'amortisseur qui représente le comportement visqueux  $\sigma = \eta\dot{\epsilon}_v$ .  $\sigma$  est la contrainte et  $\epsilon$  la déformation,  $G$  est le module de cisaillement et  $\eta$  la viscosité. L'élément de Maxwell qui comporte un ressort et un amortisseur en série est le modèle viscoélastique le plus simple (Fig. A5.2).

La cinétique de la déformation totale d'un élément de Maxwell s'écrit

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_v = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$$

soit :

$$\dot{\sigma} = G\dot{\epsilon} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (\text{A5.1})$$

$\tau = \eta/G$  est le temps de relaxation de la contrainte de cisaillement.

## 2. Relaxation

L'expérience la plus courante pour caractériser un comportement viscoélastique est le suivi de la **relaxation** de la contrainte lorsqu'on impose soudainement une déformation que l'on maintient ensuite constante.

Dans le cas de l'élément de Maxwell, on obtient par intégration de l'équation (A5.1) :

$$\sigma(t) = G \varepsilon(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

soit :

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (\text{A5.2})$$

Le rapport  $\Psi(t) = \sigma(t)/\sigma(0)$  est appelé **fonction de relaxation** de la contrainte. On voit que dans le cas de l'élément de Maxwell, il s'agit d'une simple exponentielle.

Un comportement viscoélastique quelconque peut être représenté par  $n$  éléments de Maxwell en parallèle, supportant chacun une part de la contrainte totale  $\sigma(t)$ . C'est l'élément de Maxwell généralisé (Fig. A5.2). La fonction de relaxation qui lui correspond est une somme d'exponentielles qui s'écrit :

$$\Psi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i(t)}{\sigma(0)} = \sum_{i=1}^n \omega_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{A5.3})$$

avec  $\sum_{i=1}^n \omega_i = 1$ .

Lorsqu'on adopte l'élément de Maxwell généralisé, on suppose implicitement que la relaxation de la contrainte dans la substance étudiée est la somme de processus relaxationnels caractérisés chacun par un facteur de pondération et un temps de relaxation.

Si l'on suppose que le temps  $\tau$  de relaxation de la contrainte varie continûment et peut prendre n'importe quelle valeur, on peut envisager, pour sa distribution une fonction continue  $F(\tau)$ . La fonction de relaxation s'écrit alors :

$$\Psi(t) = \int_0^{\infty} F(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (\text{A5.4})$$

Puisque  $\Psi(0) = 1$ , on a :

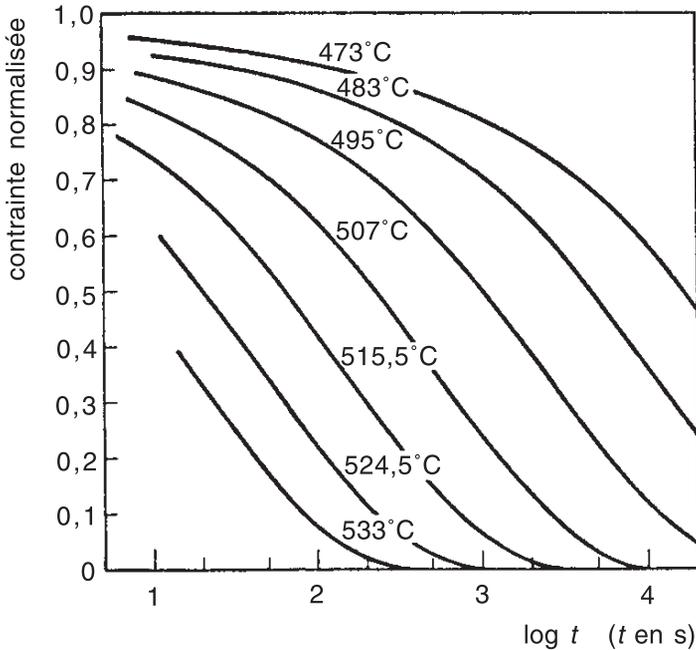
$$\int_0^{\infty} F(\tau) d\tau = 1.$$

Comme les temps de relaxation couvrent plusieurs ordres de grandeur, on préfère souvent prendre  $\ln \tau$  comme variable au lieu de  $\tau$ . En posant alors  $\tau F(\tau) = H(\ln \tau)$  et sachant que  $d\tau = \tau d(\ln \tau)$ , l'équation (A5.4) peut s'écrire :

$$\Psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau). \quad (\text{A5.5})$$

On appelle  $F(\tau)$  et  $H(\ln \tau)$ , les spectres des temps de relaxation. L'intégrale :

$$\langle \tau \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau H(\ln \tau) d(\ln \tau)$$



**FIG. A5.3.** La fonction de relaxation de la contrainte de cisaillement d'un verre sodocalcique mesurée à différentes températures ; d'après [2].

est le temps moyen de la distribution des temps associée à la fonction de relaxation  $\Psi$ . Elle est reliée à la viscosité  $\eta$  par la relation :

$$\eta = G \langle \tau \rangle \quad (\text{A5.6})$$

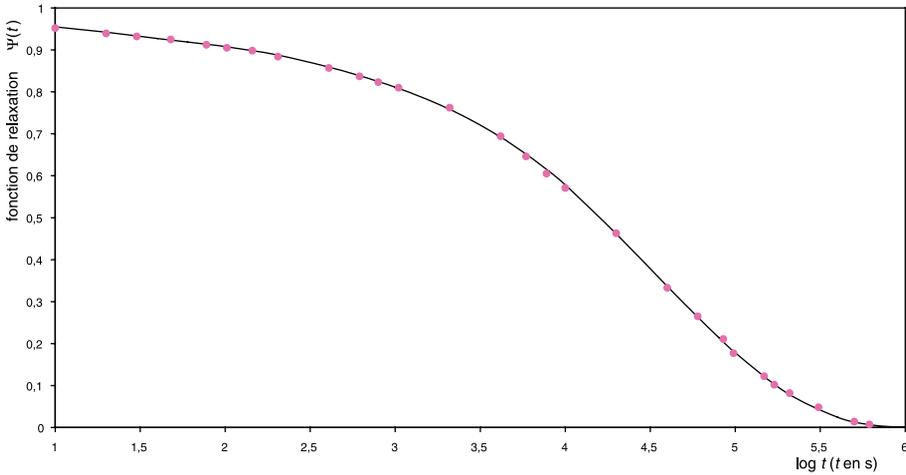
Si l'on introduit la fréquence de relaxation  $p = 1/\tau$  on obtient :

$$\Psi(t) = \int_0^{\infty} N(p) e^{-pt} dp \quad (\text{A5.7})$$

où  $N(p) = 1/p^2 F(1/p)$ .

L'équation (A5.7) montre que  $\Psi(t)$  est la transformée de Laplace de la fonction de fréquence  $N(p)$ .

La relaxation de la contrainte de cisaillement d'un verre sodocalcique a été notamment analysée expérimentalement par Kurkjian [2] en appliquant une torsion constante à un échantillon en forme de baguette. La figure A5.3 montre la fonction de relaxation que cet auteur a obtenue à différentes températures. On observe que, si les courbes représentatives sont tracées avec une échelle logarithmique du temps, elles peuvent être



**FIG. A5.4.** Fonction de relaxation de la contrainte de cisaillement pour un verre sodocalcique à 746 K; d'après [2].

superposées, sur l'une d'entre elles choisie comme référence, par translation parallèle à l'axe des abscisses. Soit  $\alpha_T$  la valeur algébrique de cette translation, qui dépend de la température et qu'on appelle fonction de transfert. À la température  $T$ , Kurkjian a trouvé que, aux erreurs expérimentales près, la translation à effectuer vaut :

$$\alpha_T = \frac{\Delta h}{R} \left[ \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right]$$

où  $T_r$  est la température de référence prise égale à 746 K, et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Pour  $\Delta h$ , qui a les dimensions d'une enthalpie d'activation, la valeur trouvée ( $628 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est très voisine de celle de la viscosité dans ce domaine de température.

La figure A5.4 présente la courbe de relaxation à 746 K à laquelle ont été ajoutés, par le transfert valant  $\alpha_T$ , les points obtenus à trois autres températures.

On dit que la relaxation de la contrainte respecte le principe de la simplicité thermorhéologique, tout au moins dans le domaine de température concerné par les expériences. Elle est caractérisée à la fois par la fonction de transfert  $\alpha_T$  et par la forme de la courbe de relaxation  $\Psi(t)$  en abscisse logarithmique. Cette forme est très différente d'une simple exponentielle. La représentation la plus utilisée est une somme d'exponentielles (équation (A5.3)). Le tableau A5.I donne, selon Rekhson [1], les coefficients de six exponentielles qui permettent un bon ajustement sur les valeurs expérimentales de la figure A5.4. On peut aussi déterminer

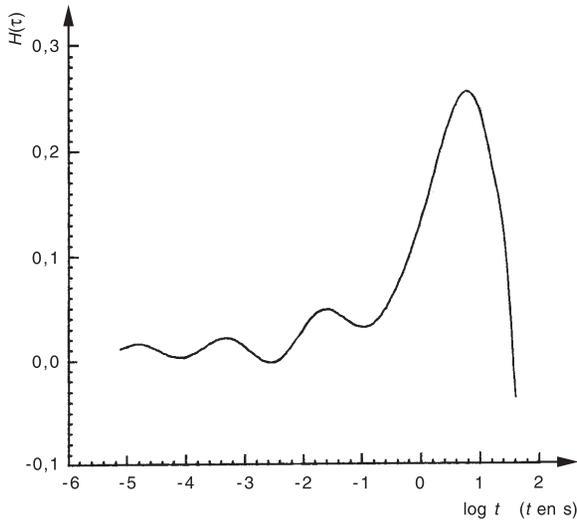


FIG. A5.5. Spectre continu des temps de relaxation d'un verre sodocalcique ; d'après [1].

**Tableau A5.1.** Coefficients de la fonction de relaxation  $\Psi(t) = \sum_{i=1}^n w_i e^{-t/\tau_i}$  de la contrainte de cisaillement obtenus par Rehson [1] par ajustement sur les résultats expérimentaux de Kurkjian [2] pour un verre sodocalcique à  $T = 746 \text{ K}$ .

i	1	2	3	4	5	6
$w_i$	0,0427	0,05296	0,0877	0,2454	0,2901	0,2498
$\tau_i$ (s)	$1,9 \cdot 10^1$	$2,919 \cdot 10^2$	$1,843 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^4$	$4,949 \cdot 10^4$	$1,717 \cdot 10^5$

numériquement le spectre continu  $H(\ln \tau)$  de l'équation (A5.5). La figure A5.5 montre le spectre relatif à un verre sodocalcique pour une température où sa viscosité vaut  $10^{11} \text{ Pa.s}$  [1].

### 3. Fluage

Le comportement viscoélastique peut également être caractérisé par des essais de **fluage** qui consistent à observer au cours du temps la déformation d'une éprouvette chargée.

Si la contrainte est appliquée brusquement au temps  $t = 0$  et maintenue ensuite constante, on constate (Fig. A5.6) :

- une déformation instantanée  $Oa$ ,
- une déformation  $ab$  qui augmente de moins en moins vite au cours du temps,
- une déformation  $bc$  se produisant à vitesse constante.

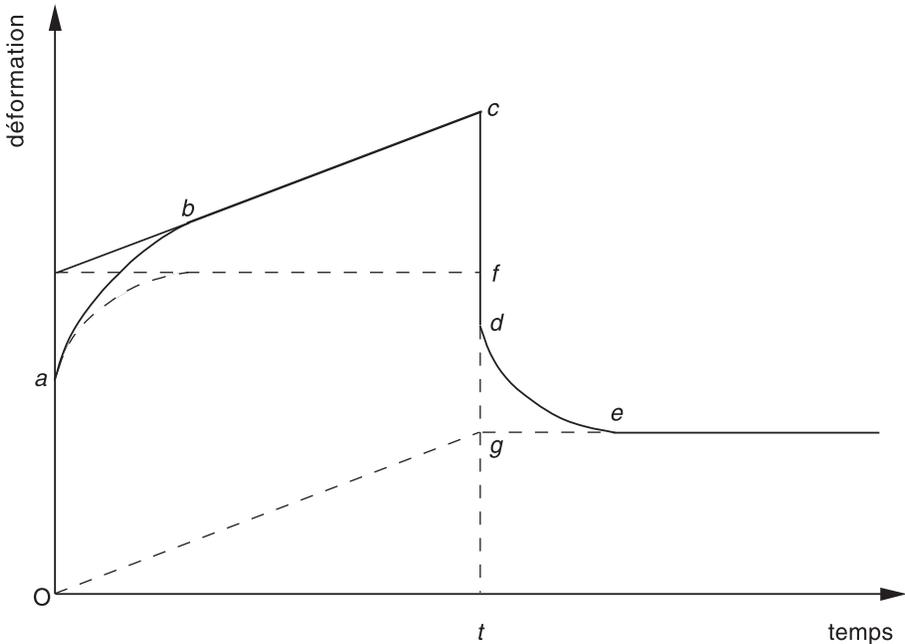


FIG. A5.6. Courbe de fluage schématique.

Puis si l'on effectue la décharge, c'est-à-dire qu'on applique, au temps  $t$ , une contrainte égale mais de signe opposé à celle appliquée au temps  $t = 0$ , on observe :

- une déformation instantanée  $cd$ ,
- une déformation retardée  $de$  dont la cinétique tend progressivement vers zéro.

La courbe de fluage est une illustration du principe de superposition des contraintes dû à Boltzmann. La charge et la décharge doivent induire, selon ce principe, des déformations égales mais de signe contraire et décalées dans le temps. Ces déformations sont de trois sortes : la déformation visqueuse, la déformation élastique instantanée et la déformation élastique retardée.

À la décharge, la déformation élastique instantanée  $cd$  compense exactement la déformation  $Oa$  produite à la charge.

Le fluage visqueux provoqué par la décharge compense celui dû à la charge, mais il subsiste une déformation permanente  $cf$  due à l'intervalle de temps entre la charge et la décharge.

Seule l'élasticité différée, dont l'effet est décalé dans le temps, se manifeste par une courbe de décharge *de*. Si la décharge a lieu à un instant *t* tel que la déformation différée due à la charge est terminée, la courbe *de* est symétrique de la courbe *af* (Fig. A5.6). Cette dernière, qu'on appelle courbe de déformation élastique différée, est obtenue en soustrayant aux ordonnées de la courbe de déformation réelle *abc* la partie linéaire due à l'écoulement visqueux, matérialisé par la droite *Og* parallèle à *bc*. L'élasticité différée s'observe dès que le comportement viscoélastique du matériau n'est pas assimilable à celui d'un simple élément de Maxwell.

Le rapport  $J(t)$  de la déformation totale à la contrainte, qui a la dimension inverse d'un module d'élasticité, est appelé **complaisance** [1]. C'est la somme de trois contributions : élastique instantanée, élastique différée et visqueuse. En retranchant de  $J(t)$  la part visqueuse  $t/\eta$ , on obtient la complaisance élastique  $J_E(t)$ .  $J_E(0)$  est la complaisance élastique instantanée.

La fonction de retard :

$$\Phi(t) = \frac{J_E(t) - J_E(\infty)}{J_E(0) - J_E(\infty)}$$

représente la variation relative, au cours du temps, de la complaisance élastique. On a  $\Phi(0) = 1$  et  $\Phi(\infty) = 0$ .

Un élément unique de Maxwell ne peut rendre compte de l'élasticité différée. Le modèle élémentaire le plus utilisé pour décrire le fluage d'une substance viscoélastique est le modèle de Burgers (Fig. A5.7). Il est constitué d'un élément de Maxwell et d'un élément de Kelvin-Voigt en série. Il repose ainsi sur quatre paramètres :  $G$ ,  $G'$ ,  $\eta$  et  $\eta'$ . Les deux paramètres  $G'$  et  $\eta'$  propres à l'élément de Kelvin-Voigt définissent un temps de retard  $\lambda = \frac{\eta'}{G'}$ . Pour ce modèle :

$$\Phi(t) = e^{-t/\lambda}.$$

Le modèle constitué de deux éléments de Maxwell en parallèle, qui est aussi régi par quatre paramètres, coïncide avec celui de Burgers.

Mais, dans la réalité, on observe que ces modèles simples ne permettent pas un ajustement convenable sur les résultats expérimentaux. On est donc conduit à utiliser le modèle de Burgers généralisé (Fig. A5.7). La déformation totale de ce modèle est la somme des déformations de ses constituants distribués en série et sa fonction de retard est [1] :

$$\Phi(t) = \sum_{k=1}^m \nu_k e^{-t/\lambda_k} \quad (\text{A5.8})$$

avec  $\sum_{k=1}^m \nu_k = 1$  et où  $\lambda_k = \eta'_k/G'_k$  est le temps de retard de l'élément  $k$ .

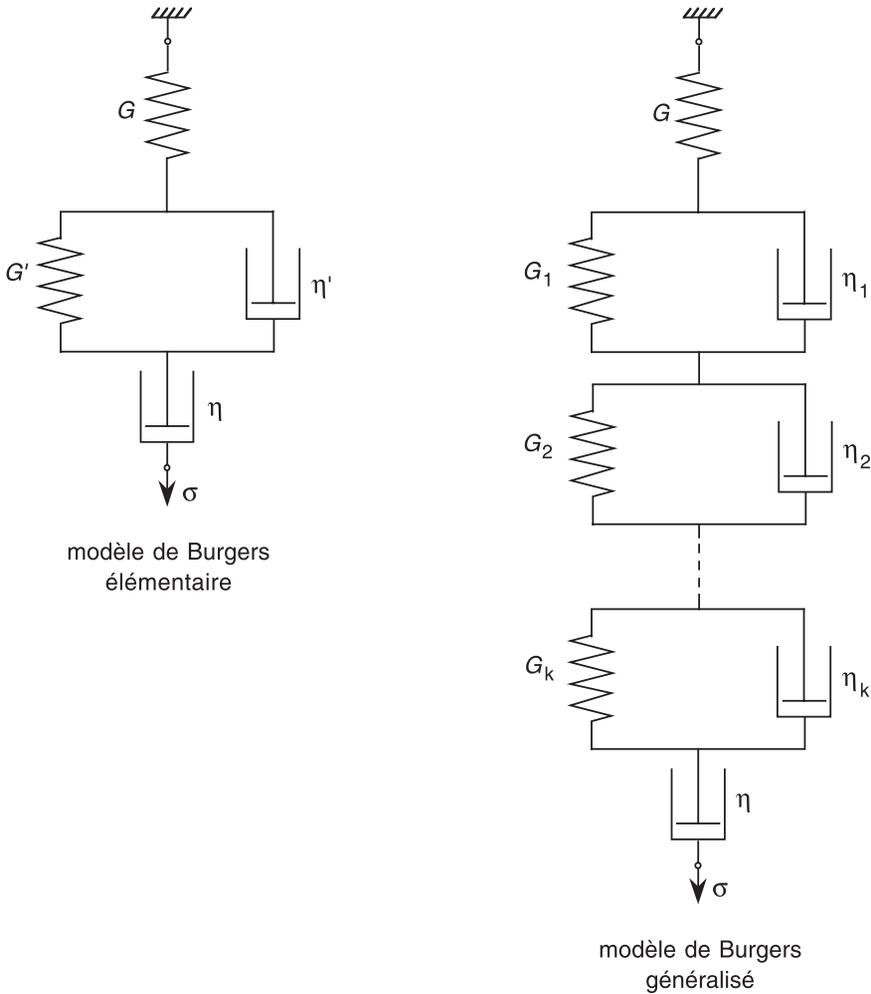


FIG. A5.7. Modèles de Burgers.

Comme la fonction de relaxation  $\Psi(t)$ , la fonction de retard  $\Phi(t)$  peut être représentée par une somme discrète d'exponentielles. La figure A5.8 montre les résultats expérimentaux de fluage obtenus par Rekhson *et al.* [3] sur une éprouvette en verre sodocalcique soumise à une torsion. La température de référence était celle pour laquelle la viscosité est  $10^{11}$  Pa.s. On voit que la forme de la courbe représentative obtenue pour  $\Phi(t)$  est voisine de celle de  $\Psi(t)$  déterminée par Kurkjian. Le tableau A5.II indique les coefficients de la somme d'exponentielles qui s'ajuste sur la courbe expérimentale de la figure A5.8.

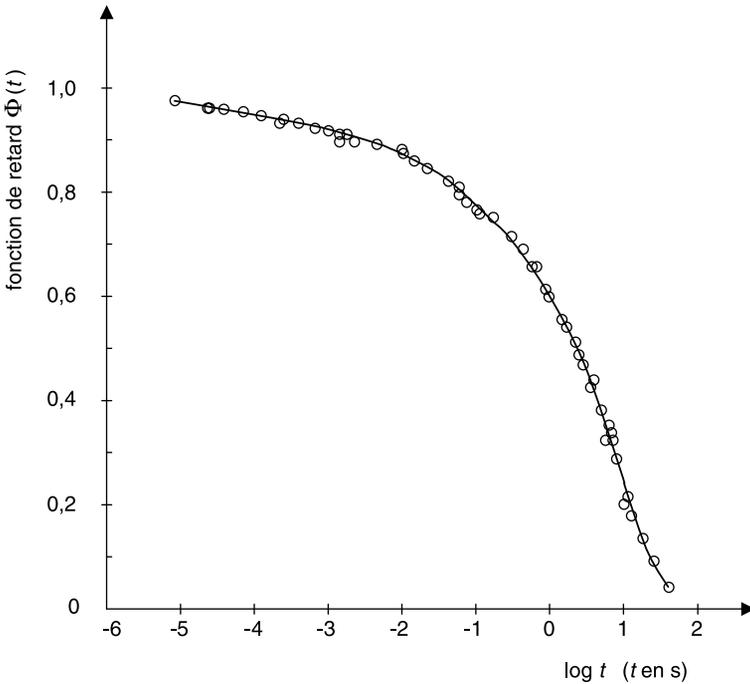


FIG. A5.8. Fonction de retard de la contrainte de cisaillement ; d'après [1].

Tableau A5.II. Coefficients de la fonction retard  $\Phi(t) = \sum_{k=1}^m v_k e^{-t/\lambda_k}$  si on applique une torsion à un verre sodocalcique lorsque sa viscosité est  $10^{11}$  Pa.s ; d'après [1].

i	1	2	3	4	5	6
$v_i$	0,0284	0,0419	0,1062	0,1571	0,4972	0,1530
$\lambda_i$ (s)	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$8,65 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$6,30 \cdot 10^0$	$3,27 \cdot 10^1$

De manière analogue à  $\Psi(t)$ ,  $\Phi(t)$  peut également être représentée à l'aide d'un spectre continu de temps de retard  $L(\ln \lambda)$  :

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \lambda) e^{-t/\lambda} d(\ln \lambda).$$

On peut ainsi définir un temps moyen de retard :

$$\langle \lambda \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda L(\ln \lambda) d(\ln \lambda)$$

comme on l'a fait pour  $\langle \tau \rangle$ .

Les fonctions de relaxation et de retard découlent toutes deux de l'application du principe de Boltzmann. Les formes de leurs courbes représentatives sont caractéristiques de la loi de comportement de la substance. Théoriquement, toutes les informations contenues dans la fonction de retard sont dans la fonction de relaxation. Par conséquent les paramètres des deux séries d'exponentielles correspondantes doivent nécessairement être liés. Les relations générales entre  $\Phi(t)$  et  $\Psi(t)$  font intervenir la transformation de Laplace [4, 5]. Duffrène et Gy [6] ont démontré, dans le cas de la viscoélasticité linéaire, que  $\langle \lambda \rangle / \langle \tau \rangle$  est une constante, indépendante de la température et de la charge. Pour le verre sodocalcique, ils ont trouvé expérimentalement dans l'intervalle de la transition vitreuse  $\langle \lambda \rangle / \langle \tau \rangle = 0,82$ .

#### 4. Réponses aux sollicitations dynamiques

Le comportement viscoélastique peut être étudié par des essais dynamiques. On enregistre par exemple la force de réaction d'une éprouvette au cours du temps lorsqu'elle subit une déformation qui s'accroît à vitesse constante [7]. La figure A5.9 montre, à différentes températures, la relation entre la flèche et la charge d'une éprouvette de verre sodocalcique en flexion trois points, lorsque la vitesse de croissance de la flèche est de  $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'épaisseur du verre est de 4 mm et la distance entre les appuis de 20 mm. On voit sur la figure qu'à partir de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  le comportement élastique et fragile du verre fait place progressivement au comportement ductile.

Lorsqu'on étudie expérimentalement la rhéologie d'une substance, il est intéressant d'appliquer des sollicitations périodiques, car elles permettent de choisir la période des essais selon le domaine des temps de relaxation que l'on désire particulièrement analyser.

L'application d'une sollicitation sinusoïdale fait apparaître un retard de la déformation  $\varepsilon$  sur la contrainte  $\sigma$ . Cette différence de phase  $\delta$ , appelée **angle de perte**, dépend de la pulsation  $\omega$  dans le cas d'un corps viscoélastique. Il est commode pour l'interprétation des résultats d'introduire les notations complexes :

$$\sigma^* = \sigma_m e^{i\omega t}$$

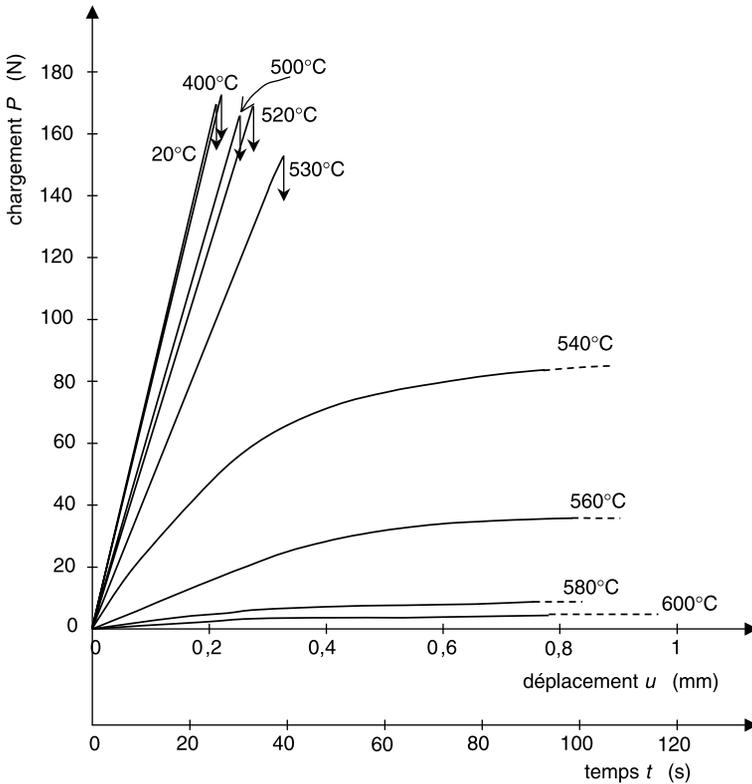
$$\varepsilon^* = \sigma J^*(\omega)$$

où  $J^*(\omega)$  est une complaisance élastique complexe qui s'écrit :

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) + i J_2(\omega).$$

Son inverse  $G^*(\omega)$  est le module d'élasticité complexe. Il s'écrit :

$$G^*(\omega) = G_1(\omega) + i G_2(\omega)$$



**FIG. A5.9.** Relation entre la flèche et le chargement pour une éprouvette de verre sodocalcique en flexion trois points (vitesse de croissance de la flèche  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ; d'après [7].

$G_1$  est appelé module de conservation et  $G_2$  module de perte. On a :

$$\tan \delta = \frac{G_2(\omega)}{G_1(\omega)}$$

À chaque cycle, l'énergie dissipée par unité de volume vaut

$$\Delta W = \pi \sigma_m \varepsilon_m \sin \delta.$$

Lorsqu'on a mesuré  $\delta$  à la pulsation  $\omega$ , les composantes du module complexe sont données par

$$G_1 = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} \cos \delta$$

et

$$G_2 = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} \sin \delta.$$

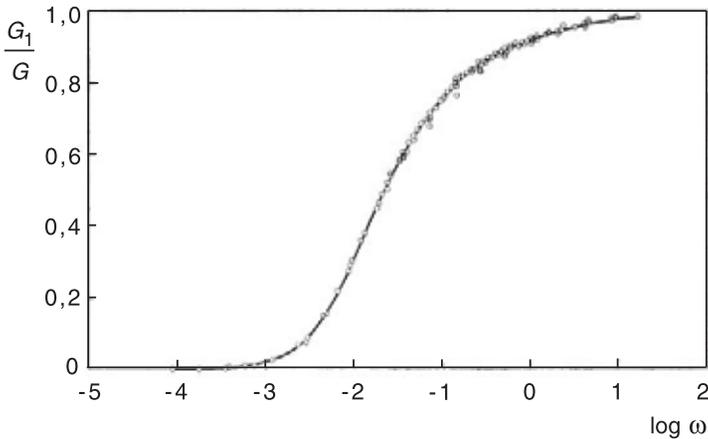


FIG. A5.10. Fonction de conservation d'un verre sodocalcique à 543,8 °C ; d'après [8].

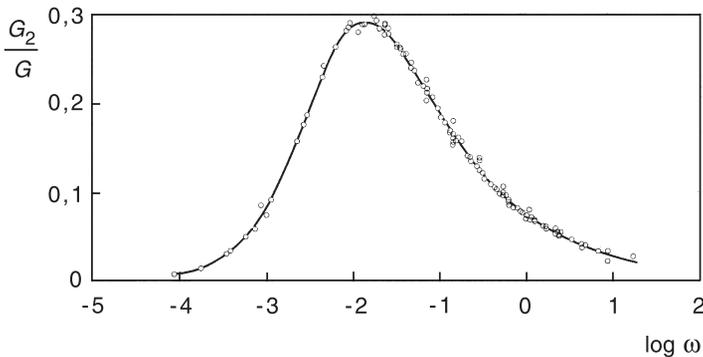
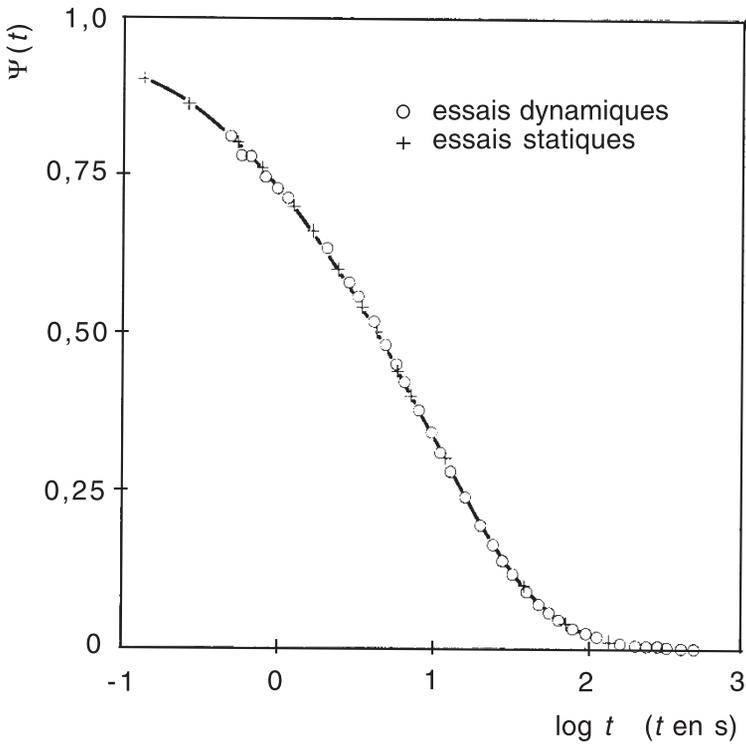


FIG. A5.11. Fonction de perte d'un verre sodocalcique à 543,8 °C ; d'après [8].

En normalisant  $G_1$  et  $G_2$ , on définit une fonction de conservation  $\Omega(\omega) = G_1(\omega)/G$  et une fonction de perte  $Z(\omega) = G_2(\omega)/G$ ,  $G$  étant le module d'élasticité instantané.

De Bast et Gilard [8] ont appliqué à une baguette de verre sodocalcique d'environ 1 mm de diamètre un couple de torsion sinusoïdal dans un domaine de fréquence compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2}$  Hz et à des températures entre 490 et 550 °C. Les figures A5.10 et A5.11 montrent les variations de  $\Omega$  et de  $Z$  en fonction de  $\log(\omega)$  et pour la température de 543,8 °C. La simplicité thermorhéologique ayant été constatée comme pour les essais statiques, les courbes relatives aux autres températures ont été amenées par glissement en coïncidence avec la courbe de référence.



**FIG. A5.12.** Comparaison entre les courbes de relaxation résultant des essais statiques et dynamiques. ; d'après [8].

En outre, puisque le même spectre des temps de relaxation doit gouverner à la fois les comportements statique et dynamique, les résultats obtenus par les deux approches ne peuvent être indépendants. Lorsqu'on connaît  $G_1$  ou  $G_2$ , on obtient la fonction de relaxation  $\Psi(t)$  par transformée de Fourier :

$$\Psi(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega} \frac{G_1(\omega)}{G} \sin \omega t \, d\omega \quad (\text{A5.9a})$$

$$\Psi(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega} \frac{G_2(\omega)}{G} \cos \omega t \, d\omega. \quad (\text{A5.9b})$$

La figure A5.12 montre, dans le cas du verre sodocalcique, la comparaison des résultats des méthodes statique et dynamique pour la détermination de la fonction de relaxation [8]. On voit que la concordance est remarquable.

## 5. Universalité de la fonction de relaxation

Par des expériences de torsion périodique pratiquées sur des baguettes, Mills [9] a déterminé les modules de conservation et de perte de différents verres, pour des températures s'étendant sur 100 °C de part et d'autre de  $T_G$ . Pour chaque verre étudié, il constate que la simplicité thermorhéologique s'applique. Il parvient ainsi à représenter, comme l'avaient fait De Bast et Gilard, le spectre de chacun des deux modules par une seule courbe. Les courbes relatives aux différents verres ont la même forme (Fig. A5.13). On note seulement que la hauteur des spectres diminue quand la teneur en alcalins augmente. Mills en conclut que la relaxation et le fluage des verres ne dépendent que du réseau Si—O. À l'échelle microscopique l'élément du réseau qui a le plus de chances d'être affecté par la contrainte est l'angle des liaisons Si—O—Si. Mills suggère que le spectre des temps de relaxation est déterminé par la distribution des angles Si—O—Si (voir Fig. 1.23), distribution qui varie peu d'un verre de silicate à un autre. Chaque angle Si—O—Si apporterait une contribution spectrale en proportion de sa concentration dans le réseau et de sa rigidité.

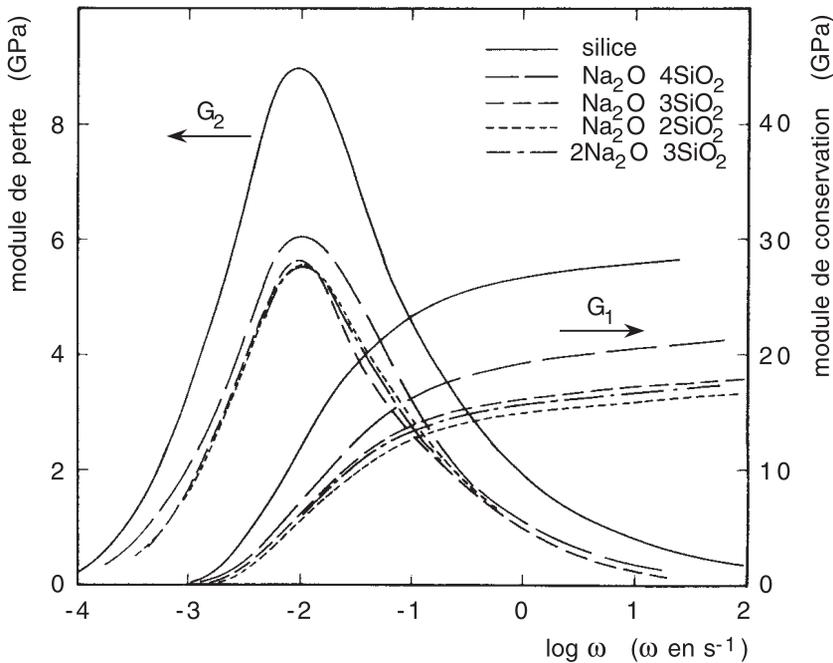
Van den Brink [10] a effectué des mesures statiques de fluage sur des éprouvettes de différents verres de silicates, chargées en flexion trois points. En appliquant la transformation de Laplace, il convertit ses résultats expérimentaux en des courbes de relaxation (Fig. A5.14). Il montre que les courbes relatives aux différents verres se superposent, dans la limite des erreurs expérimentales, si elles sont normalisées par leurs temps de relaxation moyens.

## 6. Propagation et atténuation des ondes mécaniques

Dans un milieu viscoélastique, la vitesse de propagation  $V$  et le coefficient d'atténuation  $\alpha$  des ondes d'oscillations transversales sont liés aux valeurs du module de conservation  $G_1$  et du module de perte  $G_2$  par les relations :

$$G_1(\omega) = \rho V^2 \frac{1 - r^2}{(1 + r^2)^2} \quad (\text{A5.10a})$$

$$G_2(\omega) = \rho V^2 \frac{2r}{(1 + r^2)^2} \quad (\text{A5.10b})$$

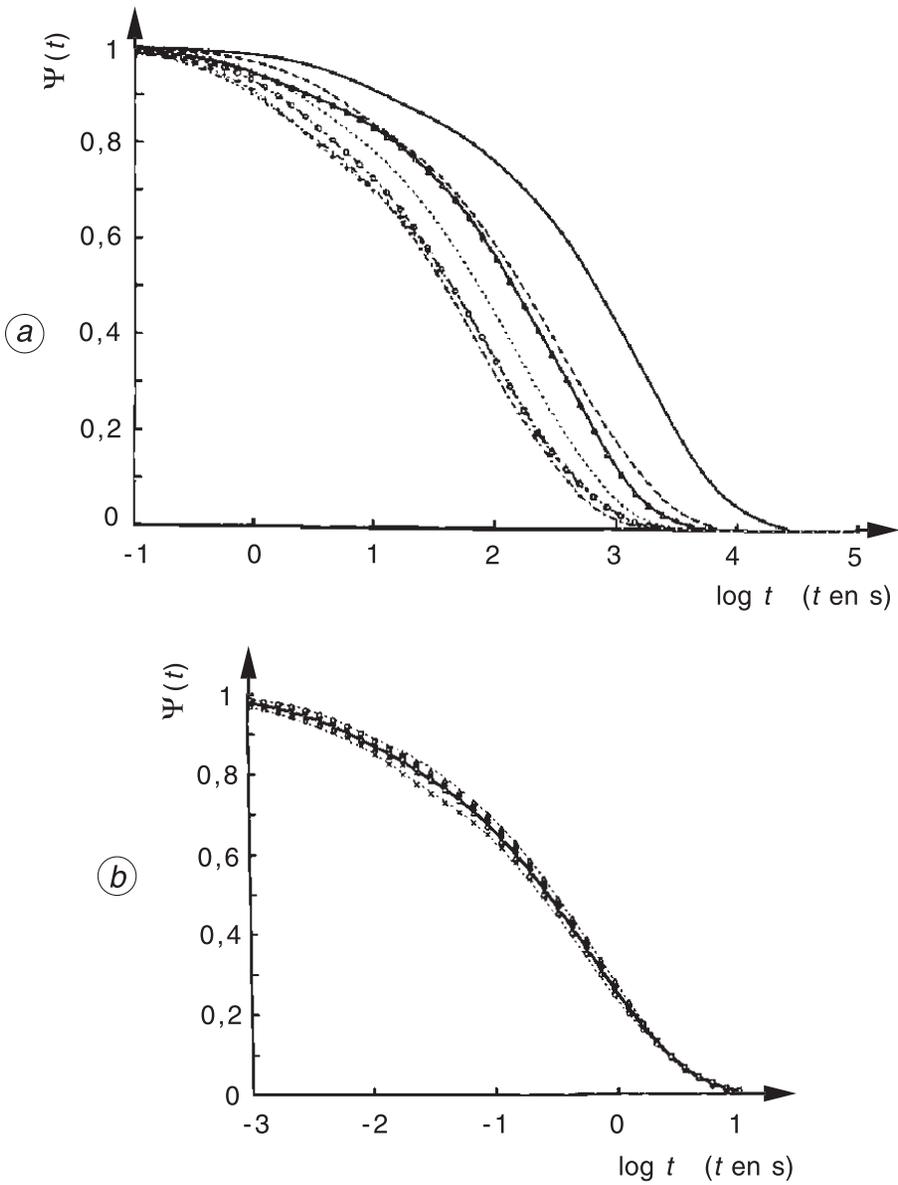


**FIG. A5.13.** Variation des modules de conservation et de perte de différents verres de silicates ; d'après [9].

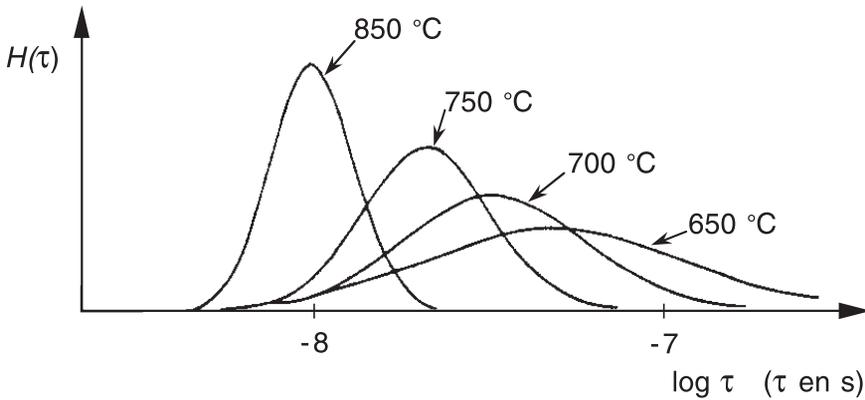
où  $\rho$  est la masse volumique,  $\omega$  la pulsation et  $r = \alpha\lambda/2\pi$ . La longueur d'onde  $\lambda$  vaut  $2\pi V/\omega$ . On peut montrer que  $r = \tan \delta/2$  où  $\delta$  est l'angle de perte.

Tauke *et al.* [11] sont parvenus à effectuer des mesures de célérité et d'atténuation des ondes ultrasonores dans  $B_2O_3$  entre 850 et 650 °C. Les spectres de relaxation (Fig. A5.15) qu'ils tirent de leurs résultats s'élargissent lorsque la température s'abaisse, ce qui tend à montrer que la simplicité thermorhéologique n'est pas satisfaite lorsqu'on s'éloigne fortement de la température de transition vitreuse.

Les constantes d'élasticité instantanées sont, par définition, les valeurs limites des coefficients de proportionnalité entre contrainte et déformation lorsque les fréquences de sollicitation tendent vers l'infini. Si les sollicitations sont dues au passage d'ondes mécaniques transversales, la valeur limite est le module de cisaillement  $G$  ; dans le cas d'ondes longitudinales, c'est le module de Young  $E$ . Pour connaître ces grandeurs dans le domaines de la transition vitreuse, on a parfois utilisé [12] la mesure des vitesses des ondes ultrasonores, à des fréquences de l'ordre de 10 MHz. Mais les fréquences les plus élevées (environ 20 GHz) qui



**FIG. A5.14.** Fonctions de relaxation de sept verres de silicates avant (a) et après (b) normalisation ; d'après [10].



**FIG. A5.15.** Spectres des temps de relaxation de la contrainte de cisaillement dans  $B_2O_3$  à différentes températures; d'après [11].

**Tableau A5.III.** Valeurs des constantes élastiques du verre silico-sodocalcique dans l'intervalle de température 550–600 °C; d'après [14].

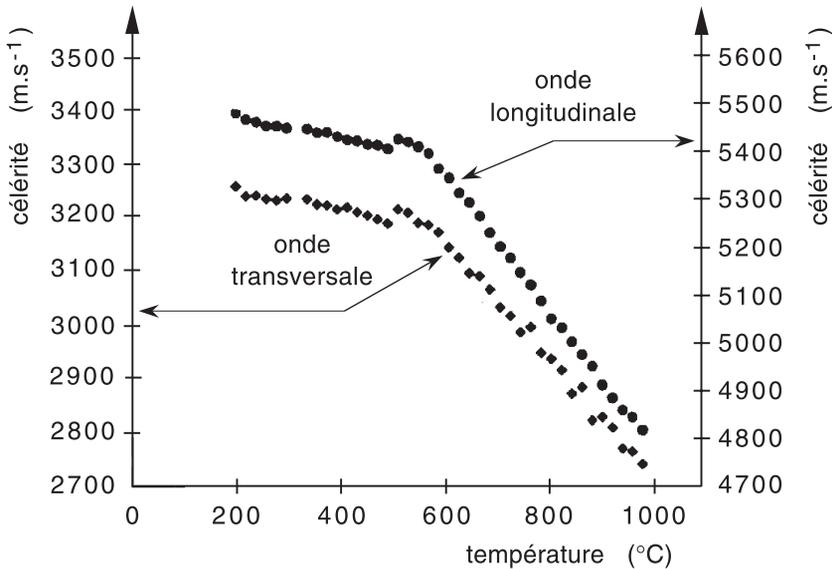
G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	$\mu$
25,4	36,9	62	0,22

doivent permettre d'approcher le plus possible les valeurs instantanées, sont obtenues par la spectrométrie de la diffusion Brillouin [13]. Dans cette méthode, un faisceau laser intense traverse le verre. Il engendre des vibrations acoustiques ou phonons (Chap. 4, Sect. 1.2) qui, à leur tour, agissent sur la lumière : ils provoquent la diffusion d'une partie du faisceau. Puisque les phonons se propagent à une vitesse  $V$ , la lumière qu'ils diffusent subit l'effet Doppler; elle présente un écart de fréquence par rapport à la lumière incidente qui vaut :

$$\Delta\nu = \pm \frac{2nV}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

où  $n$  est l'indice de réfraction,  $\lambda_0$  la longueur d'onde du laser et  $\theta$  l'angle de diffusion.  $V$  prend deux valeurs distinctes  $V_T$  et  $V_L$  selon que la diffusion est due aux vibrations transversales ou longitudinales. Le spectre de diffusion est donc constitué d'une raie centrale due à la diffusion Rayleigh (Chap. 7, Sect. 4.4.2) accompagnée de deux couples de raies Brillouin dont les distances à la raie centrale sont proportionnelles aux vitesses des ondes transversales et longitudinales.

Duffrène *et al.* [14] ont testé par cette méthode une composition silico-sodocalcique entre 100 et 1000 °C. La figure A5.16 montre les vitesses de



**FIG. A5.16.** Célérités des ondes mécaniques transversales et longitudinales en fonction de la température dans un verre silico-sodocalcique ; d'après [14].

propagation qu'ils ont obtenues en fonction de la température. On note, pour les deux types de vibration, un changement de pente à la transition vitreuse. En utilisant ces valeurs expérimentales, les modules d'élasticité instantanés ainsi que le coefficient de Poisson  $\mu$  ont été calculés à partir des équations de l'élasticité linéaire (Tab. A5.III) :

$$G = \rho V_T^2$$

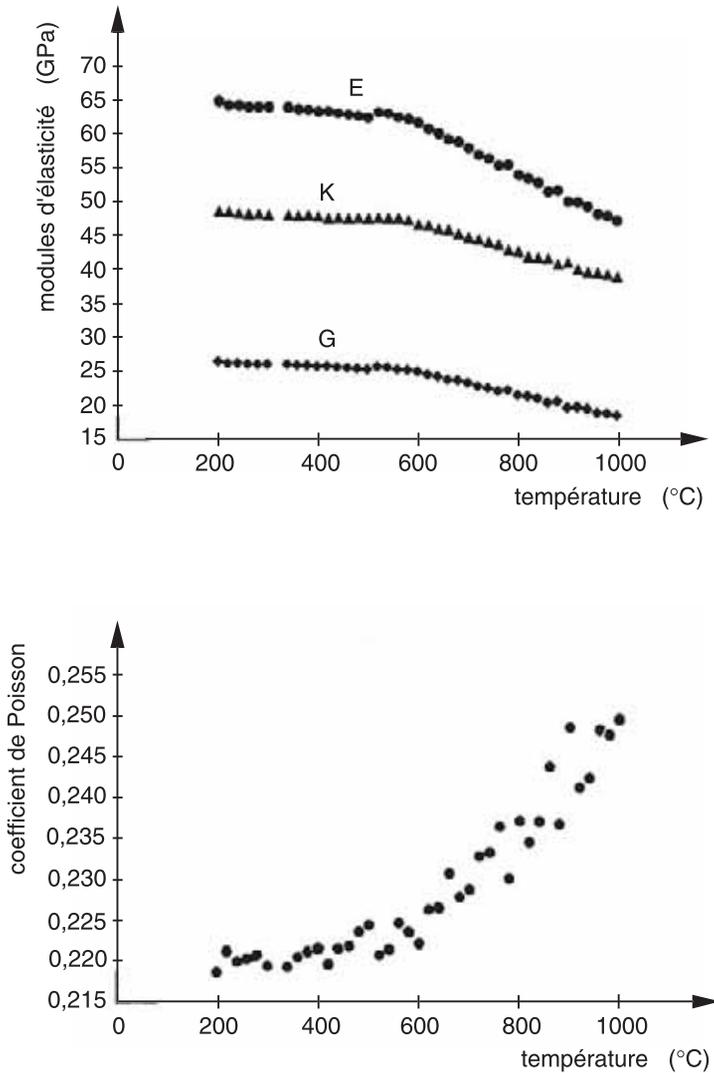
$$K = \frac{\rho}{3} [3 V_L^2 - 4 V_T^2]$$

$$E = \rho V_T^2 \frac{[3 V_L^2 - 4 V_T^2]}{V_L^2 - V_T^2}$$

$$\mu = \frac{1}{2} - \frac{V_T^2}{2 [V_L^2 - V_T^2]}$$

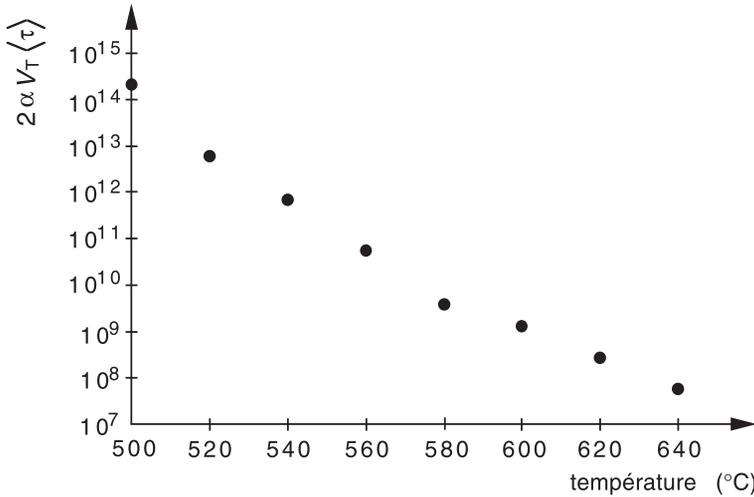
La figure A5.17 montre les variations de ces quatre grandeurs en fonction de la température [14].

Outre qu'elle permet la détermination des constantes élastiques, la diffusion Brillouin offre un autre intérêt : elle apporte des informations sur la relaxation aux très grandes fréquences. La mesure de la largeur de la raie Brillouin permet une évaluation du coefficient d'atténuation  $\alpha$  de



**FIG. A5.17.** Influence de la température sur les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson d'un verre silico-sodalcalique ; d'après [14].

l'onde acoustique qui lui est proportionnel. D'autre part Gy *et al.* [5] ont montré que le produit  $2\alpha V_T$  peut s'identifier à la pente de la courbe  $\Psi(t)$  au temps 0. Par conséquent, la quantité  $2\alpha V_T(\tau)$  peut être considérée comme le rapport entre la vitesse de la relaxation au temps 0 et la vitesse de relaxation moyenne. Puisque  $\langle\tau\rangle$  est déterminé par la viscosité à travers



**FIG. A5.18.** Influence de la température sur le rapport de la vitesse de relaxation au temps 0 à la vitesse de relaxation moyenne ; d'après [14].

l'équation (A5.6), et que  $V_T$  et  $\alpha$  sont mesurés sur le spectre Brillouin, il est possible de déterminer la quantité  $2\alpha V_T \langle \tau \rangle$  à partir des valeurs expérimentales de ses divers facteurs. La courbe de la figure A5.18 montre comment elle varie avec la température [14]. On voit qu'elle augmente fortement aux basses températures. Ce résultat montre que la spectre des temps de relaxation « se rétrécit » quand la température décroît et qu'ainsi, lorsqu' on tient compte des phénomènes de relaxation les plus rapides, on ne peut plus admettre que le verre présente la simplicité thermorhéologique. Ducroux *et al.* [15] et Duffrène *et al.* [14] suggèrent que, dans un verre sodocalcique, les processus de relaxation les plus rapides varient beaucoup moins avec la température que les processus les plus lents, qui, eux, évoluent comme la viscosité. Les faibles énergies d'activation, qui ont été déterminées pour les pics de frottement interne de basse température (voir Chap. 2, Sect. 3.1), confortent cette hypothèse.

## 7. Relaxation volumique

Lorsqu'on impose, à température constante, un changement de pression ou de volume à une substance viscoélastique, sa réponse peut être déduite de la connaissance du module de relaxation volumique  $R(t)$ . C'est le rapport de la pression à l'intérieur de la substance à l'instant  $t$  à l'amplitude d'une déformation isotrope imposée à l'instant 0. On peut exprimer

$R(t)$  par :

$$R(t) = 3 K_e - (3 K_e - 3 K_g) \Psi'(t).$$

Dans cette expression figurent les modules d'élasticité volumiques :  $K_g$  est le module instantané et  $K_e$  est le module d'équilibre.  $\kappa_g = 1/K_g$  et  $\kappa_e = 1/K_e$  sont appelés les compressibilités instantanée et d'équilibre.  $\Psi'(t)$  est la fonction de relaxation de la contrainte hydrostatique.

$$\Psi'(0) = 1 \quad \text{et} \quad \Psi'(\infty) = 0.$$

On en déduit :

$$R(0) = 3 K_g \quad \text{et} \quad R(\infty) = 3 K_e.$$

Exprimée en fonction des compressibilités, la relaxation peut être décrite par l'équation :

$$\kappa(t) = \kappa_g + (\kappa_e - \kappa_g) R(t)$$

Le comportement viscoélastique sous sollicitation hydrostatique peut être schématisé par un système mécanique constitué de trois éléments (Fig. A5.19) : un modèle de Maxwell comportant un ressort de module  $3(K_g - K_e)$  en série avec un amortisseur ( $\eta_v$ ) et, en parallèle un autre ressort  $3K_{es}$ .

Avec un tel système on prévoit que dans le cas d'un essai à déformation constante, on observe une contrainte élastique instantanée puis une relaxation exponentielle de cette contrainte, le temps de relaxation valant :

$$\tau_c = \frac{\eta_v}{3 (K_g - K_e)}. \quad (\text{A5.11})$$

Dans le cas d'un essai à charge constante, il y a également une élasticité différée mais il n'y a pas d'écoulement visqueux bien qu'on appelle parfois  $\eta_v$  la **viscosité volumique**. Pour le temps de retard  $\lambda_c$ , on trouve [6]

$$\lambda_c = \frac{K_g \eta_v}{3 K_e (K_g - K_e)} = \frac{K_g}{K_e} \tau_c$$

Si on charge subitement le modèle de la figure A5.19, la contrainte dans la branche de gauche est faible dans les premiers instants puis augmente progressivement au cours du temps pour tendre vers la contrainte réellement appliquée. On l'appelle parfois **contrainte fictive** par analogie avec la température fictive [1].

Il est difficile d'appliquer des contraintes hydrostatiques au voisinage de la transition vitreuse et peu de résultats expérimentaux ont été rapportés. Corsaro [16] est toutefois parvenu à mesurer la relaxation volumique de  $B_2O_3$  dans cette zone de températures. La figure A5.20 montre la superposition des courbes de relaxation obtenues entre 217 et 293 °C par transfert parallèlement à l'axe des temps, selon une loi arrhénienne.

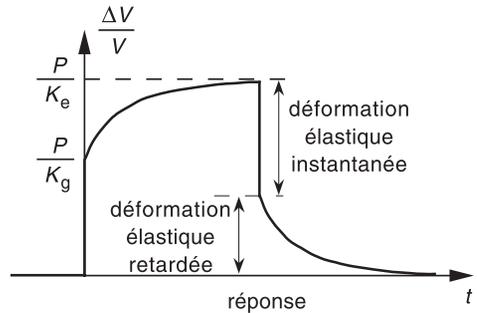
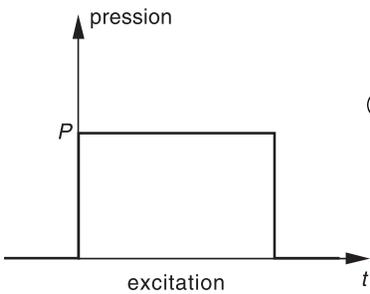
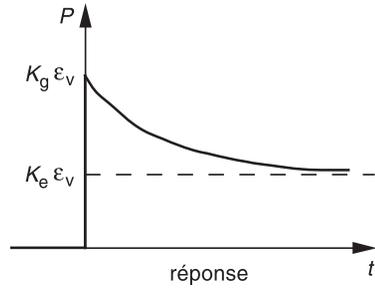
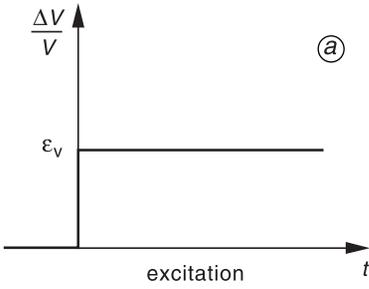
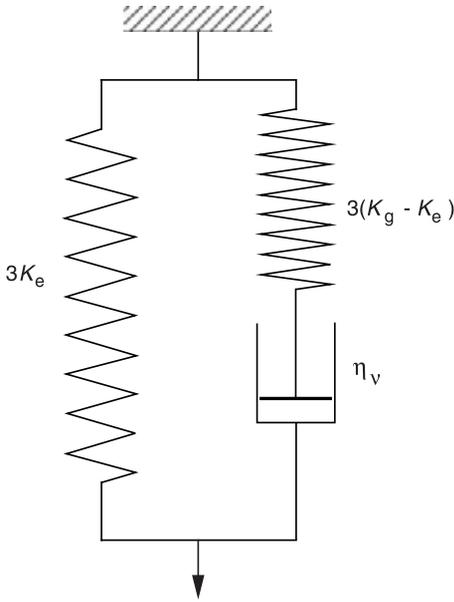
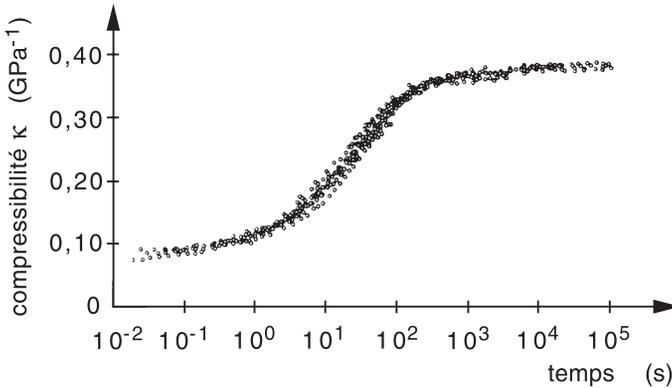


FIG. A5.19. Réponses à une sollicitation hydrostatique. (a) : Relaxation ; (b) : Fluage.



**FIG. A5.20.** Compressibilité de  $B_2O_3$  en fonction du temps. Température de référence :  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ; d'après [16].

**Tableau A5.IV.** Constantes viscoélastiques du verre sodocalcique au voisinage de la transition vitreuse pour les différents types de chargement.  $\langle\tau_i\rangle/\langle\tau\rangle$  : temps de relaxation moyen rapporté au temps de relaxation moyen des contraintes de cisaillement ;  $\langle\lambda_i\rangle/\langle\tau_i\rangle$  : rapport entre le temps de retard moyen et le temps de relaxation moyen pour un même type de sollicitation. D'après [6].

	Sollicitation de cisaillement	Sollicitation uniaxiale	Sollicitation biaxiale	Sollicitation hydrostatique
$\langle\tau_i\rangle/\langle\tau\rangle$	1	1,23	1,91	0,70
$\langle\lambda_i\rangle/\langle\tau_i\rangle$	0,82	1,61	1,51	5,45

La température de référence choisie est  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . Corsaro en tire une énergie d'activation de  $335\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , alors que celle de la viscosité dans le même domaine de températures a été trouvée égale à  $398\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Les valeurs obtenues pour le module instantané et le module d'équilibre de ce verre sont respectivement  $8,3$  et  $2,5\text{ GPa}$ .

Aucune mesure directe de la compressibilité du verre sodocalcique n'a été réalisée jusqu'ici. Toutefois Gy [17] a montré que  $K_e/K_g$  peut être calculé à partir des résultats d'expériences de fluage-recouvrance sous charges pures uniaxiale et de cisaillement, pratiquées dans le domaine de la transition vitreuse. Duffrène et Gy [6] ont obtenu, par cette méthode indirecte,  $K_e/K_g = 0,138$  et  $K_e = 6,765\text{ GPa}$ . Ils ont également tiré de ces expériences les données qui figurent sur le tableau A5.IV.

Lorsque les pressions appliquées sont très élevées, le comportement du verre devient non linéaire (voir Chap. 2, Sect. 3.2). On n'observe la recouvrance du volume initial, après retour à la pression atmosphérique,

qu'à la suite d'un traitement thermique. Ce comportement peut s'interpréter formellement si l'on admet que le temps de retard  $\lambda_c$  peut être plus long après la décharge qu'au cours de la phase de charge. Cela signifierait que la viscosité volumique varie avec la pression fictive. D'autres études sont nécessaires dans ce domaine qui reste mal connu.

## 8. Viscosité non-newtonienne

Un fluide newtonien est un fluide dont la viscosité à température donnée est constante, autrement dit sa vitesse de déformation ou d'écoulement est toujours proportionnelle à la charge qui lui est appliquée. On a observé que certains liquides verrogènes s'écartent de ce comportement. Ils font partie des substances rhéofluidifiantes : leur viscosité diminue lorsque la vitesse de déformation (ou la contrainte) est très élevée. Ce phénomène a été mis en évidence par diverses expériences d'étirage de baguettes, de compression entre deux plans parallèles et d'essais de cisaillement entre un plan et un cône de grand angle. Un paramètre utile pour étudier les fluides non-newtoniens est le nombre de Weissenberg défini par :

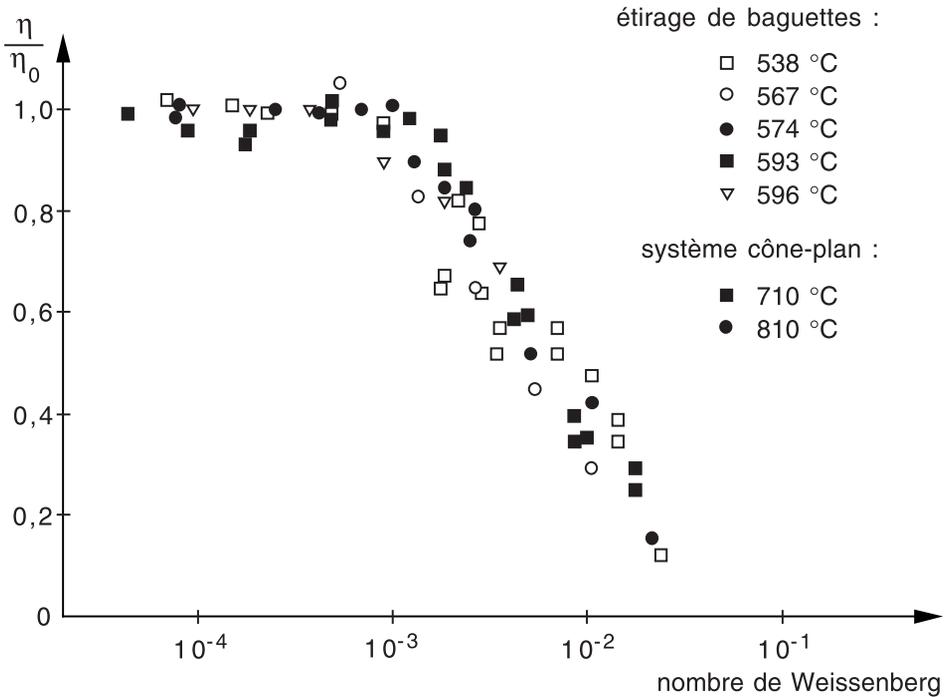
$$w = \tau_0 \dot{\epsilon} = \frac{\eta_0}{G} \dot{\epsilon} \quad (\text{A5.12})$$

où  $\tau_0$  est le temps de relaxation de la contrainte de cisaillement,  $\eta_0$  la viscosité aux faibles contraintes (ou viscosité newtonienne),  $G$  le module de cisaillement et  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation. Le nombre de Weissenberg  $w$  est un nombre qui caractérise la violence de la sollicitation. Il est égal au rapport entre la contrainte et le module de cisaillement.

La figure A5.21 montre comment varie la viscosité d'un liquide sodocalcique en fonction de  $w$ , entre 538 et 810 °C [7]. On voit que dans ce domaine de température  $\eta$  est environ cinq fois plus faible que la viscosité newtonienne lorsque  $w = 10^{-2}$ .

La question se pose de savoir si la rhéofluidité est un phénomène perturbateur dans les opérations de formage, éventuellement à l'origine d'instabilités et de casses au cours du fibrage, lorsque la viscosité newtonienne est de l'ordre de  $10^2$  Pa.s. Or, Gy *et al.* [18] ont montré expérimentalement que, dans le cas d'un silicate, il n'y a pas, dans ce domaine de viscosité, d'effet non-newtonien mesurable.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter la viscosité non linéaire des verres [7, 19, 20]. Bottinga [20] a montré que l'effet non-newtonien peut être prévu à partir de la théorie d'Adam et Gibbs (voir Annexe A.2). mais d'autres travaux sont nécessaires pour aboutir à un ajustement convenable avec l'expérience.



**FIG. A5.21.** Variation relative de la viscosité d'un verre sodocalcique en fonction du nombre de Weissenberg dans le domaine de température 538 °C–810 °C ; d'après [8].

## 9. Conditions d'application des données de viscoélasticité

Pour prévoir, par le calcul, la distribution et l'intensité des contraintes permanentes induites par des traitements industriels comme la trempe thermique, les données de viscoélasticité sont indispensables. Mais celles que nous avons considérées dans cette annexe ne concernent que le verre stabilisé, c'est-à-dire le liquide surfondu. Pour prendre en compte la relaxation structurale, il faut exprimer à chaque instant le volume spécifique et la viscosité du verre en fonction des températures réelle et fictive (voir Annexe A.2).

Par ailleurs, la géométrie des pièces à tremper peut faire apparaître des contraintes de cisaillement et des contraintes hydrostatiques qui doivent être traitées avec leur fonction de relaxation spécifique.

## Bibliographie

- [1] REKHSOHN S.H., Viscoelasticity of glass, in: *Glass Science and Technology*, Vol. 3, UHLMANN, D.R. et KREIDL N.D. (Eds.), pp. 1-117, Academic Press, New York (1986).
- [2] KURKJIAN C.R., Relaxation of torsional stress in the transformation range of a soda-lime-silica glass, *Phys. Chem. Glasses* 4, 128-136 (1963).
- [3] REKHSOHN S.H., GONCHUKOVA N.O., CHERNOUSOV M.A., Creep and stress relaxation in glass in and below transition region, *11th Proc. Int. Cong. Glass*, Prague 1, 329-339 (1977).
- [4] BAUMGAERTEL M., WINTER H.H., Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data, *Rheol. Acta* 28(6) 511-519 (1989).
- [5] GY, R., DUFFRÈNE, L., LABROT, M., New insights into the viscoelasticity of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 175, 103-117 (1994).
- [6] DUFFRÈNE L., GY R., Viscoelastic constants of a soda-lime silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 211, 30-38 (1997).
- [7] ROUXEL T., SANGLEBŒUF J.C., The brittle to ductile transition in a soda-lime-silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 271, 224-235 (2000).
- [8] DE BAST J., GILARD P., Rhéologie du verre sous contrainte dans l'intervalle de transformation, IRSIA, Comptes rendus de recherches n° 32, Bruxelles (1965).
- [9] MILLS J.J., Low frequency storage and loss moduli of soda-silica glasses in the transformation range, *J. Non-Cryst. Solids* 14, 255-267 (1974).
- [10] VAN DEN BRINK J.P., Master stress relaxation function of silica glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 196, 210-215 (1996).
- [11] TAUKE J., LITOVITZ T.A., MACEDO P.B., Viscous relaxation and non-arrhenius behavior in  $B_2O_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 158-163 (1968).
- [12] IDE J.M., Velocity of sound in rocks and glasses as a function of temperature, *J. Geol.* 45, 689 (1937).
- [13] HUANG Y.Y., HUNT J.L., STEVENS J.R., Determination of elastic constants in isotropic silicate glasses by Brillouin scattering, *J. Appl. Phys.* 44, 3589 (1973).

- 
- [14] DUFFRÈNE L., GY R., MASNIK J.E., KIEFFER J., BASS J.D., Temperature dependence of the high-frequency viscoelastic behavior of a soda-lime silica glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1278–1284 (1998).
- [15] DUCROUX J.P., REKHSOON S.M., MERAT F.L., Structural relaxation in thermo-rheologically complex materials, *J. Non-Cryst. Solids* 172–174, 541 (1994).
- [16] CORSARO R.D., Volume relaxation of dry and wet boron trioxide in the glass transformation range following a sudden change of pressure, *Phys. Chem. Glasses* 17, 13–22 (1976).
- [17] GY R., On the equilibrium isothermal compressibility of soda-lime silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 128, 101–108 (1991).
- [18] SIMMONS J.H., SIMMONS C.J., Non linear viscous flow in glass forming, *Ceram. Bull.* 68 (11), 1949 (1989).
- [19] GY R., RACAUD J.B., RIOU D., Investigation of rheology of a silicate glass at 1150 °C, *XVIIth Proc. Int. Congress on Glass*, Vol. 3, p. 471 (1995).
- [20] WEBB S.L., DINGWELL D.B., The onset of non-newtonian rheology of silicate melts. A fiber elongation study, *Phys. Chem. Miner.* 17, 125–132 (1990).
- [21] BOTTINGA Y., Non-newtonian rheology of homogeneous silicate melts, *Phys. Chem. Miner.* 20, 454–459 (1994).



## 1. Résistance théorique à la décohésion et résistance ultime du verre

La résistance théorique du réseau vitreux à la décohésion n'a été évaluée que de manière très approximative, puisqu'on ne sait pas précisément comment varie la force de la liaison Si—O en fonction de la déformation. On peut néanmoins mentionner deux types d'approches riches d'informations sur un plan qualitatif.

### 1.1. Approche chimique

Naray-Szabo et Ladik [1] ont calculé le travail  $W$  nécessaire pour la séparation d'un oxygène d'un groupement  $\text{SiO}_4$ , en admettant que cette énergie est la différence entre l'énergie coulombienne de formation du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  et celle du groupe  $\text{SiO}_3$ . Par cette méthode, ces auteurs ont trouvé  $W = 3,456 \cdot 10^{-19}$  J. En assimilant  $\text{SiO}_4$  à une molécule  $\text{SiO}_3\text{—O}$  et en adoptant une fonction de Morse pour représenter la variation de son énergie potentielle  $U$  en fonction de l'éloignement  $r$  des deux ions, on peut calculer la force coulombienne  $F = dU/dr$  qui s'oppose à leur séparation (Fig. A6.1). Lorsque  $r = r_0 = 1,6$  Å, les ions sont en équilibre; on a alors  $U = -W$  et  $F = 0$ . Lorsque  $r \approx 2,2$  Å,  $F$  passe par un maximum  $F_m = 1,97 \cdot 10^{-9}$  N, que l'on peut assimiler à la résistance du lien moléculaire.

La résistance  $\sigma_m$  du réseau vitreux à la décohésion est prise égale au produit de  $F_m$  par le nombre  $N_0$  d'oxygènes pontants par unité de surface. À partir du volume molaire  $v_M$  de l'oxygène dans le verre, on calcule aisément  $N_0$ . Dans le cas de la silice pure,  $v_M = 22,64 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> et  $N_0 = 1,25 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. On en déduit  $\sigma_m = N_0 F_m = 24,7$  GPa.

Soules [2] a utilisé une démarche similaire en modélisant le réseau vitreux par dynamique moléculaire. En dérivant la force de liaison Si—O d'un potentiel de Born-Mayer, il trouve, à 625 K, qu'il y a rupture du réseau lorsqu'on lui applique une pression négative de 24 GPa.

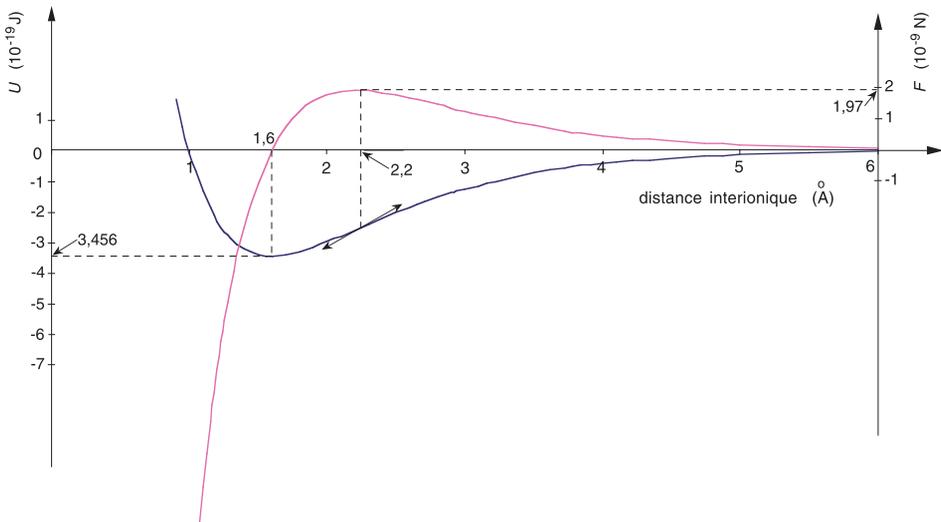


FIG. A6.1. Résistance théorique à la décohésion de la liaison  $\text{SiO}_3\text{—O}$ ; d'après [1].

Pour les verres contenant des modificateurs, on pourrait s'attendre, selon ce type de modèle, à ce que la résistance mécanique varie en proportion du nombre d'oxygènes pontants contenus dans le verre. En réalité, Soules trouve par dynamique moléculaire un affaiblissement, par rapport à la silice, plus important. Ce résultat, qui s'accorde avec l'expérience, peut être dû à la présence dans le réseau de micro-cavités qui joueraient le rôle de concentrateur de contrainte.

## 1.2. Approche mécanique

Orowan [3] et Gilman [4] ont cherché à évaluer approximativement le travail à fournir pour créer deux surfaces de fracture dans un solide en éloignant deux plans d'atomes l'un de l'autre. On peut supposer que la contrainte macroscopique  $\sigma$  (Fig. A6.2) entre ces plans d'atomes varie, en fonction de leur distance  $r$ , de la même manière que la force interatomique  $F$  de la figure A6.1 :  $\sigma$  passe par un maximum puis décroît jusqu'à ce que la distance entre les deux plans soit trop grande pour qu'il y ait interaction entre eux. Pour simplifier le calcul, il est commode, comme l'a proposé Gilman [4], d'adopter pour  $\sigma(r)$  une fonction sinus (Fig. A6.2) :

$$\sigma = \sigma_m \sin \frac{2\pi(r - r_0)}{\lambda}$$

où  $\sigma_m$  est la contrainte maximale que peut supporter le solide avant la fracture : c'est sa résistance à la décohésion.

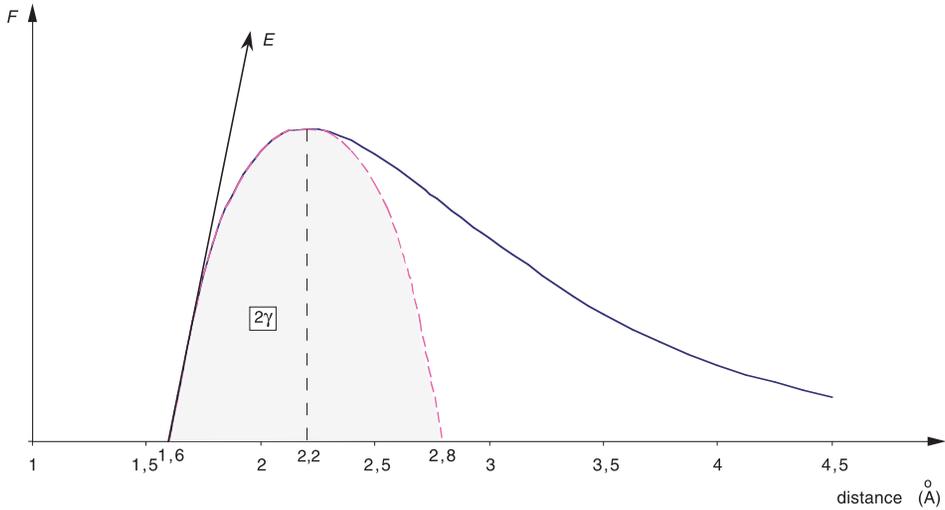


FIG. A6.2. Résistance à la décohesion de deux plans d'atomes ; d'après [4].

Le paramètre  $\lambda$  peut être exprimé en fonction du module de Young  $E$  :

$$E = r_0 \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{2\pi r_0 \sigma_m}{\lambda}. \quad (\text{A6.1})$$

On peut représenter l'énergie dépensée pour écarter complètement les deux plans d'atomes par  $2\gamma$ , où  $\gamma$  est l'énergie libre de surface du solide :

$$\int_{r_0}^{r_0 + \frac{\lambda}{2}} \sigma_m \sin \frac{2\pi (r - r_0)}{\lambda} dr = 2\gamma$$

soit :

$$2\gamma = \frac{\lambda \sigma_m}{\pi}$$

d'où, en tenant compte de (A6.1) :

$$\sigma_m = \left( \frac{E\gamma}{r_0} \right)^{1/2}. \quad (\text{A6.2})$$

$E$  et  $r_0$  sont connus sans ambiguïté.  $\gamma$  est déterminée expérimentalement par des essais de clivage d'éprouvettes préalablement fissurées (voir Sect. A6.3). Pour un verre donné, on trouve des valeurs de  $\gamma$  qui varient selon les conditions opératoires. On obtient environ  $4 \text{ J.m}^{-2}$  dans une atmosphère inerte et entre  $0,5$  et  $1,5 \text{ J.m}^{-2}$  dans une atmosphère humide [5].

Si l'on prend pour la silice dans une atmosphère inerte  $E = 70 \text{ GPa}$ ,  $r_0 = 1,6 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 4 \text{ J.m}^{-2}$ , on trouve avec l'équation (A6.2)  $\sigma_m \approx 40 \text{ GPa}$ .

### 1.3. Résistance ultime

Les plus hautes valeurs de résistance mécanique des verres ont été observées expérimentalement en atmosphère inerte avec des fibres ou des baguettes de silice fraîchement mises en forme et selon des conditions d'étirage contrôlées [6–8]. Ces résultats, qui sont concordants entre eux, conduisent à retenir pour la résistance ultime du verre de silice  $\sigma_m \approx 14$  GPa soit une déformation maximale d'environ 18 %.

Comme on pouvait s'y attendre, les modèles élémentaires que nous avons décrits ci-dessus ne s'accordent que d'assez loin avec l'expérience. Ils présentent toutefois l'intérêt de mettre en lumière plusieurs paramètres susceptibles d'influer sur la valeur de la résistance.

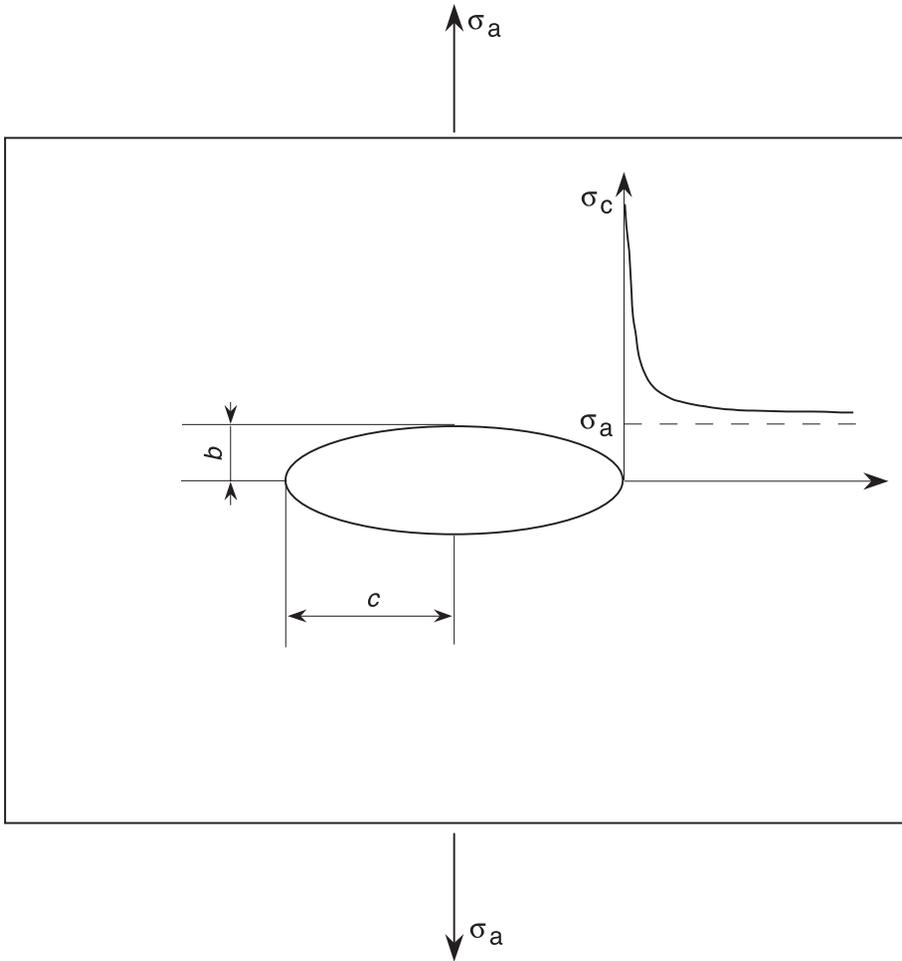
Il convient enfin de mentionner les suggestions de Marsh concernant la résistance ultime du verre [9]. Cet auteur suppose que la fracture du verre sans défauts se produit lorsque la contrainte qu'on lui applique atteint une valeur critique  $\sigma_y$  pour laquelle la substance perd son caractère élastique. Les fluages locaux qui en résultent provoqueraient la nucléation d'une microfissure à partir de laquelle la fissure serait amorcée. Les conceptions de Marsh ont été récemment évoquées pour interpréter le comportement mécanique de verres de silicate de sodium [10].

Il faut également signaler la suggestion de Bartenev et Sanditov [11] qui proposent de relier la résistance ultime d'un verre à sa température de transition vitreuse, laquelle est proportionnelle à l'énergie thermique à fournir pour la rupture des liaisons du réseau. On manque malheureusement de résultats expérimentaux pour tester cette hypothèse intéressante.

## 2. Les concentrateurs de contrainte et le critère de Griffith

La résistance pratique des objets en verre prend des valeurs très dispersées et bien inférieures à la résistance ultime des fibres vierges (Fig. 2.25). Cette situation reçut une interprétation de la part de Griffith [12] qui s'est appuyé sur les travaux d'Inglis [13]. Ce dernier avait analysé par le calcul les concentrations de contrainte dans des plaques entaillées soumises à des forces extérieures. Inglis (Fig. A6.3) considère notamment une plaque soumise à une contrainte uniaxiale d'extension  $\sigma_a$ . Cette plaque comporte un trou elliptique dont le grand axe est perpendiculaire à la direction de la contrainte. Si les dimensions de l'ellipse sont petites par rapport à celle de la plaque, on trouve pour la contrainte locale  $\sigma_c$  au bord du grand axe

$$\sigma_c = \sigma_a \left( 1 + \frac{2c}{b} \right)$$



**FIG. A6.3.** Concentration de contrainte au bord d'une cavité elliptique percée dans une plaque sous tension uniaxiale.

où  $b$  et  $c$  sont respectivement les demi-longueurs du petit et du grand axe de l'ellipse. Si en outre  $b \ll c$ ,

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_a} \approx \frac{2c}{b} = 2 \left( \frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{A6.3})$$

où  $\rho$  est le rayon de courbure à l'extrémité du grand axe.

Si la cavité elliptique est une fissure, on conçoit que la concentration de contrainte puisse être très intense et que  $\sigma_c$  atteigne la valeur

maximale que peut supporter le verre même si la contrainte appliquée  $\sigma_a$  est modeste.

Selon l'équation d'Inglis, la concentration de contrainte est déterminée uniquement par la forme de la cavité et non par ses dimensions. Or, dans la réalité, une grande fissure est plus dangereuse qu'une petite. Griffith chercha donc à établir un second critère de progression d'une fissure. Il observe qu'un corps élastique comportant une fissure et soumis à des forces appliquées, peut être assimilé à un système thermodynamique réversible. Il s'efforce de déterminer la configuration qui minimise l'énergie totale du système, c'est-à-dire celle qui conduit à l'équilibre de la fissure. Griffith distingue deux parties dans l'énergie totale  $U$  du système : l'énergie mécanique  $U_m$  et l'énergie de surface  $U_s$  :

$$U = U_m + U_s$$

Le premier terme favorise la croissance de la fissure tandis que le second s'y oppose. L'équilibre de la fissure est atteint quand, lors d'une croissance virtuelle de sa longueur, les variations des deux termes se compensent. À l'équilibre, on doit donc avoir :

$$\frac{dU}{dc} = \frac{dU_m}{dc} + \frac{dU_s}{dc} = 0 \quad (\text{A6.4})$$

Les éléments principaux du système sont schématisés sur la figure A6.4. Par suite de la formation et de la croissance de la fissure jusqu'à la longueur  $c$ , la complaisance de l'éprouvette s'est accrue et il en résulte un déplacement  $u_0$  du point d'application de la charge  $P_0$ .

Il est important de remarquer que  $U_m$  est elle-même constituée de deux éléments :  $U_m = U_a + U_e$ .

$U_a$  est l'énergie potentielle des forces appliquées. Sa valeur est l'opposé du travail effectué par ces forces lors du déplacement de leur point d'application.

$U_e$  est l'énergie élastique produite dans la pièce sous charge par la formation de la fissure. Son comportement peut être assimilé à celui d'un ressort élastique (Fig. A6.5) :

$$U_e = \int_0^{u_0} P(u) du = \frac{P_0}{2} u_0 \quad (\text{A6.5})$$

Supposons que la fissure progresse de  $dc$ . Il convient de distinguer deux cas extrêmes de chargement :

1. Si la force  $P_0$  est constante, un simple poids par exemple, la croissance de la fissure provoque un déplacement  $du_0$  de son point d'application et par conséquent :  $dU_a = -P_0 du_0$ .

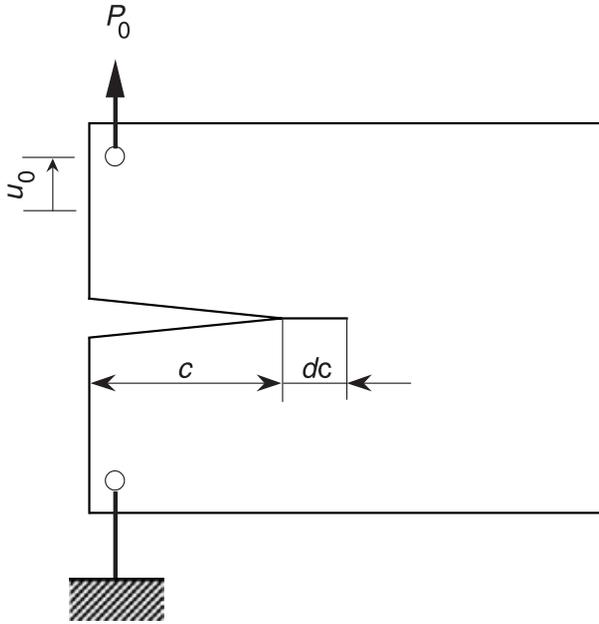


FIG. A6.4. Éprouvette fissurée sous charge constante illustrant schématiquement le critère de Griffith.

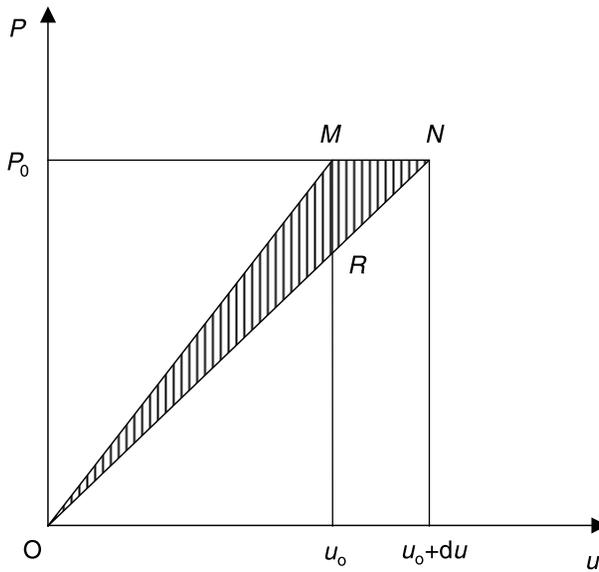


FIG. A6.5. Schéma illustrant l'influence de la longueur d'une fissure sur l'énergie élastique emmagasinée dans une éprouvette chargée.

L'énergie élastique emmagasinée dans l'éprouvette augmente. On obtient son accroissement  $dU_e$  en dérivant l'équation (A6.5) par rapport à  $u_0$  :

$$dU_e = -\frac{P_0}{2} du_0$$

$dU_e$  est représenté par l'aire du triangle OMN sur la figure A6.5. Par conséquent :

$$dU_m = dU_a + dU_e = -\frac{P_0}{2} du_0$$

2. Si les points d'application des forces appliquées ne se déplacent pas (mors fixe),  $u_0$  est constant et  $dU_a = 0$ .

Dans ce cas la croissance de la fissure produit une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée. Sa diminution est représentée sur la figure A6.5 par l'aire du triangle OMR. Au second ordre près, on trouve :

$$dU_e = -\frac{P_0}{2} du_0.$$

Donc finalement :

$$dU_m = -\frac{P_0}{2} du_0.$$

On voit qu'on obtient pour  $dU_m$  la même valeur avec les deux types de chargement. On peut montrer plus généralement que le taux d'énergie mécanique libéré par la croissance de la fissure est indépendant du mode de chargement.

Griffith, pour tester l'équation (A6.4), considère une plaque élastique contenant une fissure de longueur  $c$  et subissant une contrainte d'extension uniaxiale constante durant la formation de la fissure (Fig. A6.3). On peut montrer que dans ce cas la croissance de la fissure entraîne une variation d'énergie mécanique  $dU_m$  telle que  $dU_m = -dU_e$ .

Or Inglis [13] avait précédemment calculé la valeur de  $U_e$  pour une fissure elliptique :

$$U_e = -\frac{\pi c^2 \sigma_a^2}{E}. \quad (\text{A6.6a})$$

D'autre part

$$U_s = 4c\gamma \quad (\text{A6.6b})$$

où  $\gamma$  est l'énergie spécifique de surface.

Des équations (A6.4), (A6.6a) et (A6.6b) on tire la condition de croissance de la fissure

$$\sigma_a > \left( \frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2}. \quad (\text{A6.7})$$

Griffith observa qu'une entaille de profondeur  $c$  (Fig. A6.4) libère deux fois moins d'énergie qu'une fissure interne de longueur  $2c$ .

L'équation (A6.7) reste valable mais  $c$  représente alors la profondeur de l'entaille. Il vérifia expérimentalement l'équation (A6.7) en mettant sous pression des tubes aux parois fines et des ampoules sphériques en verre. Des entailles macroscopiques de longueur comprise entre 4 et 23 mm avaient été pratiquées avec un diamant sur les éprouvettes qui avaient été ensuite recuites. Griffith observa le déclenchement de la fracture lorsque

$$\sigma_a c^{1/2} = 0,26 \text{ MPa.m}^{1/2} \quad (\text{A6.8})$$

à 5 % près. Comme le module de Young du verre utilisé valait 62 GPa, on tire de l'équation (A6.7)  $\gamma = 1,75 \text{ J.m}^{-2}$ , ce qui est une valeur acceptable dans une atmosphère non inerte (voir Annexe A.6, Sect. 4).

D'autre part, de la comparaison des équations (A6.3) et (A6.8), on tire, en supposant que lorsque la fracture se déclenche,  $\sigma_c$  atteint la valeur ultime  $\sigma_m$  :

$$\rho \sigma_m^{1/2} \approx 0,54 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

Griffith prit  $\rho \approx 0,5 \text{ nm}$ , valeur proche des distances interatomiques. On trouve ainsi  $\sigma_m \approx 23 \text{ GPa}$  pour la résistance ultime.

Pour expliquer le grand écart entre cette valeur et les résistances réelles des objets en verre, Griffith suppose l'existence à leurs surfaces de microfissures provenant de leur histoire antérieure (hétérogénéités, contacts avec des corps étrangers. . .). Ces microfissures sont invisibles, même avec des appareils optiques, car, selon les hypothèses de Griffith, leur largeur est de l'ordre de grandeur de  $2\rho$  soit 1 nm, ce qui est nettement inférieur à la longueur d'onde de la lumière. La révélation indirecte de ces défauts, qu'on appelle **fissures de Griffith**, a pu être réalisée par différentes techniques de décoration (attaque fluorhydrique, échange d'ions) [6].

On peut être tenté d'appliquer le modèle de Griffith même dans le cas d'éprouvettes de verre n'ayant subi aucun dommage. On en vient alors à supposer que les boucles ou anneaux constitués des arêtes des tétraèdres d'oxygènes du réseau vitreux forment les « fissures de Griffith » qui imposent la valeur de la résistance mécanique ultime du verre. Le rayon  $r$  d'un tel anneau vaut approximativement

$$r \approx \frac{n\ell}{2\pi}$$

où  $\ell$  est la distance O—O et  $n$  le nombre d'unités tétraédriques composant l'anneau.

En assimilant  $r$  à la demi-longueur de fissure  $c$  de l'équation (A6.7), on tire une expression pour  $n$  :

$$n = \frac{4E\gamma}{\ell\sigma_a^2}$$

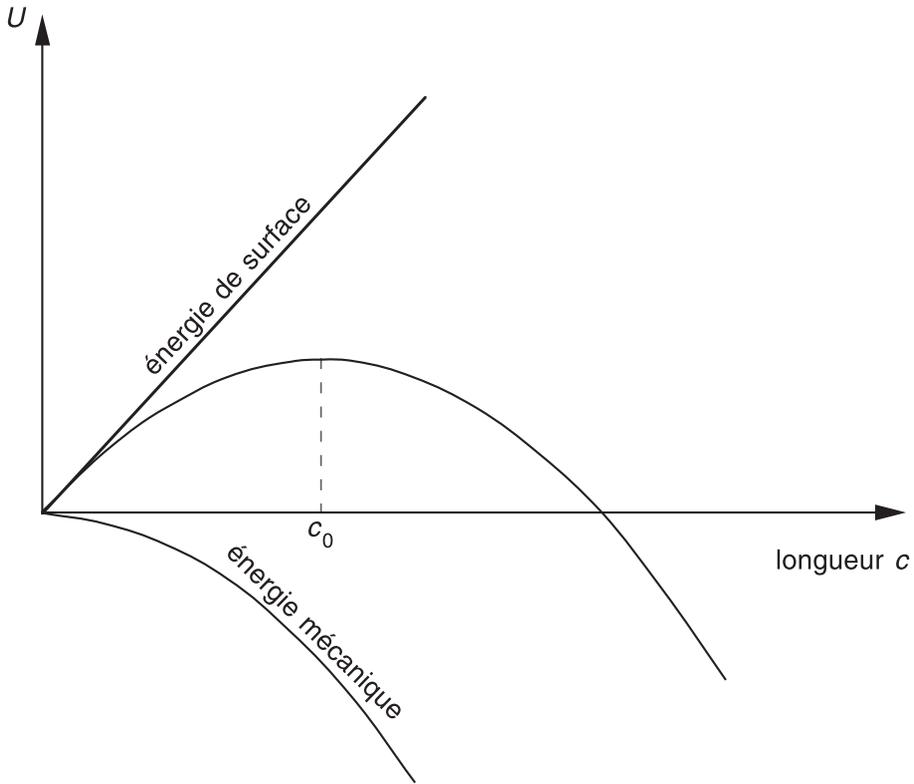


FIG. A6.6. Énergie associée à une fissure sous contrainte d'après [12].

Si on prend

$$E = 73 \cdot 10^9 \text{ Pa (Tab. 2.VI),}$$

$$\gamma = 4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (Tab. 2.VI)}$$

$$\ell = 0,26 \cdot 10^{-9} \text{ m (Tab. 1.IV)}$$

$$\sigma_a \approx \sigma_m = 14 \cdot 10^9 \text{ Pa (Sect. 1.3)}$$

on obtient pour cet « anneau »  $n \approx 23$ , soit un diamètre de 2 nm, valeur qu'il ne faut naturellement considérer que comme un ordre de grandeur.

On a vu que le modèle thermodynamique de Griffith (équations (A6.6)) implique qu'une fissure chargée n'est en équilibre qu'à condition qu'elle ait, pour une contrainte appliquée donnée, une certaine longueur  $c_0$  telle que  $(\partial U / \partial c)_{c=c_0} = 0$  (Fig. A6.6). Les fissures plus longues devraient s'allonger et les plus courtes se refermer. Nous verrons dans les pages suivantes

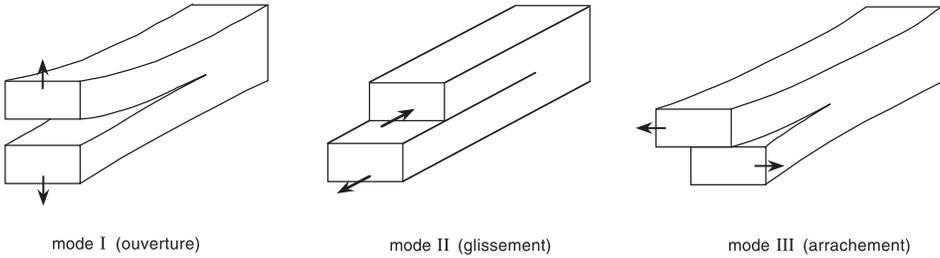


FIG. A6.7. Les trois modes de fracture.

que, dans la réalité, les phénomènes sont plus complexes : on observe une croissance lente des fissures dans un large domaine de contrainte et, au-dessous d'un seuil, une guérison incomplète. Néanmoins, malgré les insuffisances de son modèle, les concepts introduits par Griffith ont servi de base à la plupart des études sur la résistance mécanique des verres.

### 3. La mécanique de la rupture

Irwin et son école [14] développèrent la **mécanique de la rupture**, nouvelle approche théorique pour déterminer les conditions dans lesquelles une fissure se propage dans un solide élastique considéré comme une matière continue. Cette discipline fournit un cadre naturel pour la formulation générale du critère de Griffith. La mécanique de la rupture analyse le champ local de contrainte qui entoure une fissure assimilée à une fente rectiligne infiniment étroite.

Irwin commence par distinguer les trois modes élémentaires de déplacement des surfaces d'une fissure (Fig. A6.7) : le mode I ou mode d'ouverture, le mode II ou mode de glissement et le mode III ou mode d'arrachement. Pour les solides fragiles comme le verre, le mode I est de loin le plus dangereux. Nous n'envisagerons par la suite que ce mode I.

En un point  $M$  dont les coordonnées polaires par rapport à la pointe de la fissure sont  $r$  et  $\theta$  (Fig. A6.8), la solution d'Irwin pour la contrainte  $\sigma$  et le déplacement  $u$  s'écrit :

$$\sigma_{ij} = K_I (2\pi r)^{-1/2} f_{ij}(\theta) \quad (\text{A6.9a})$$

$$u_i = \left( \frac{K_I}{2E} \right) \left( \frac{r}{2\pi} \right)^{1/2} g_i(\theta) \quad (\text{A6.9b})$$

$K_I$  est appelé le **facteur d'intensité de contrainte**, l'indice  $I$  signifiant que la fissure est soumise au mode d'ouverture I.  $K_I$  est indépendant des

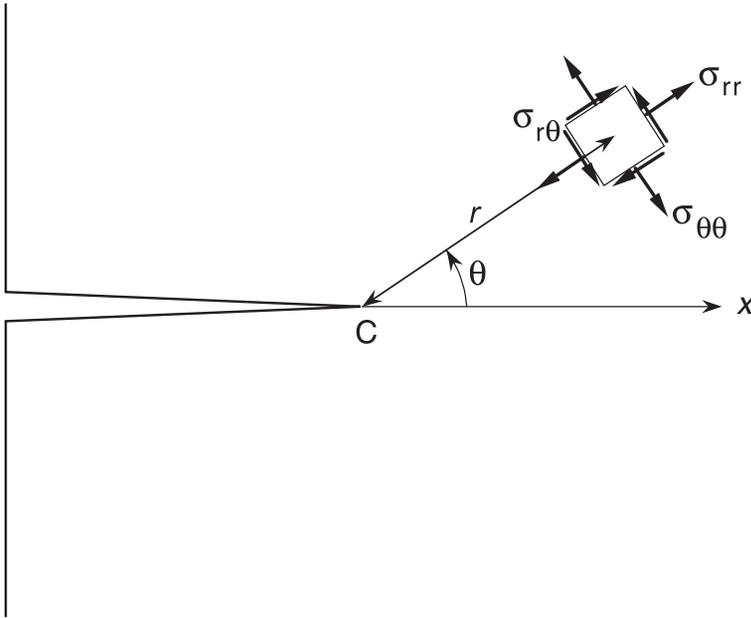


FIG. A6.8. Champ de contrainte au voisinage de la pointe C d'une fissure; d'après [14].

coordonnées  $r$  et  $\theta$  et ne dépend que des conditions aux limites : charges appliquées et géométries de l'éprouvette et de la fissure. Il caractérise à lui tout seul l'intensité du champ local. Les deux autres facteurs ne dépendent que des coordonnées spatiales  $r$  et  $\theta$  autour de la pointe de la fissure. Ils déterminent la distribution du champ de contrainte, les dépendances vis-à-vis de  $r$  et  $\theta$  étant totalement dissociées.

Une autre quantité fondamentale est le **taux de libération d'énergie mécanique** (Fig. A6.9), que Griffith avait déjà introduit :

$$G = - \frac{\partial U_m}{\partial c} \quad (\text{A6.10a})$$

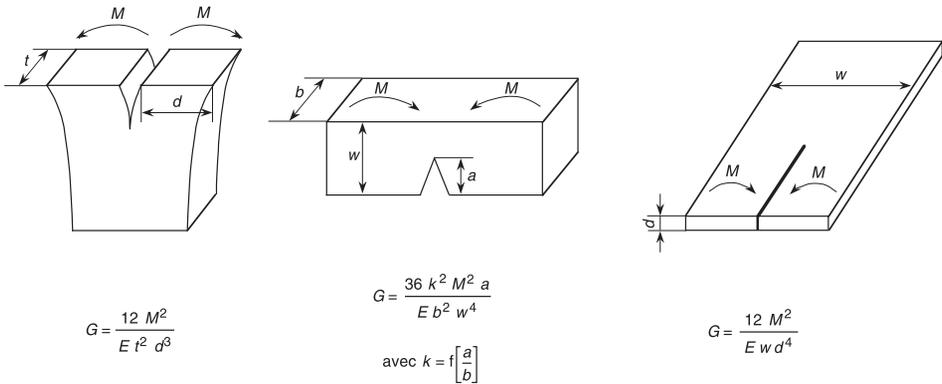
Il est rapporté à l'unité de largeur du front de fissure et on peut encore l'écrire :

$$G = - \frac{\partial U_m}{\partial A} \quad (\text{A6.10b})$$

A étant l'aire de la surface créée par la fissure.

Irwin [14] montre qu'il existe une relation simple entre  $K_I$  et  $G$  :

$$G = \frac{K_I^2}{E'} \quad (\text{A6.11})$$



**FIG. A6.9.** Éprouvettes fissurées permettant l'évaluation aisée du taux de libération d'énergie mécanique  $G$ .

$E' = E$  en contrainte plane et  $E' = E / (1 - \mu^2)$  en déformation plane où  $\mu$  est le coefficient de Poisson.

Grâce à l'équation (A6.11),  $G$  et  $K_I$  sont deux grandeurs totalement interchangeables pour caractériser l'intensité de la sollicitation d'une fissure.

Afin de déterminer expérimentalement la résistance des matériaux à la fracture, on utilise des éprouvettes pré-fissurées dont la géométrie permet l'évaluation aisée de  $G$  et de  $K_I$  (Fig. A6.9).

Au cours de l'essai, c'est habituellement la position des appuis ou des mors de l'éprouvette qui est imposée plutôt que l'intensité du chargement. Lorsque la fissure progresse, l'énergie mécanique libérée est alors contenue entièrement dans l'éprouvette. La fissure s'arrête lorsque le système retrouve l'état d'équilibre défini par Griffith.

Pour schématiser la sollicitation subie par une microfissure de Griffith, on considère habituellement une petite fissure aux bords rectilignes de longueur  $2c$ , contenue dans une grande plaque élastique soumise à une contrainte appliquée  $\sigma$  normale au plan de la fissure. Dans ce cas :

$$K_I = \sigma (\pi c)^{1/2} \quad (\text{A6.12})$$

et

$$G = \frac{\pi \sigma^2 c}{E}. \quad (\text{A6.13})$$

On peut facilement vérifier qu'on retrouve bien, à partir des énergies calculées par Griffith (équations (A6.6)), la valeur de  $G$  donnée par l'équation (A6.13). En dérivant  $U_m$  (équation (A6.6a)) par rapport à sa

longueur  $2c$ , on obtient en effet :

$$G = -\frac{\partial U_m}{2 \partial c} = \frac{\pi \sigma_a^2 c}{E}$$

Lorsqu'une fissure est à l'équilibre, on a, selon Griffith

$$dU = dU_m + dU_s = 0$$

ce qui, en tenant compte de l'équation (A6.10b), entraîne pour  $G$  une valeur  $G_C$  telle que

$$-G_C dA + 2\gamma dA = 0$$

ou bien  $G_C = 2\gamma$ .

On tire de l'équation (A6.11) :

$$K_I = K_{IC} = (E' G_C)^{1/2} = (2 E' \gamma)^{1/2}$$

$K_{IC}$  est appelé **facteur d'intensité de contrainte critique** ou **ténacité** du solide. Si dans l'équation (A6.12), on donne à  $K_I$  la valeur  $K_{IC}$ , on obtient une expression courante du critère de Griffith :

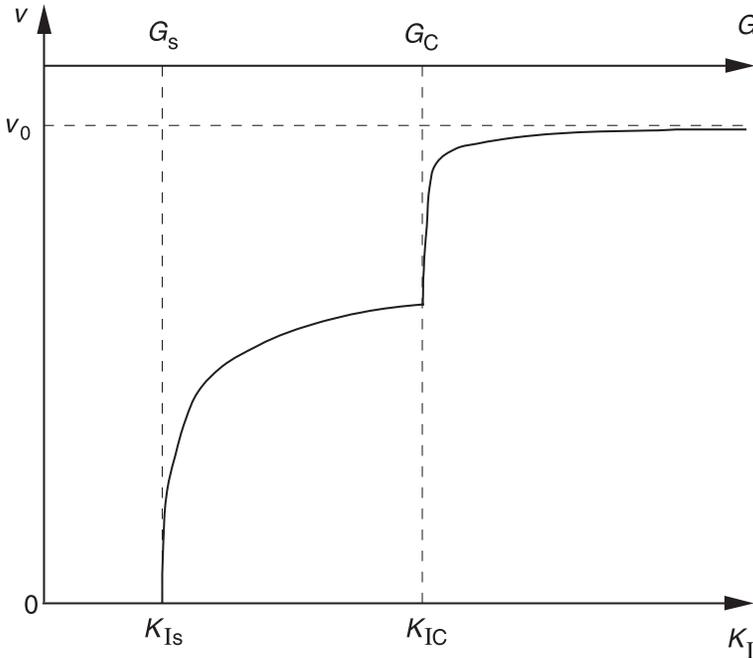
$$\sigma(\pi c)^{1/2} = K_{IC}. \quad (\text{A6.14})$$

## 4. Rôle de l'environnement

L'énergie de surface d'un solide utilisée par Griffith est une grandeur qui dépend de l'environnement. Si, dans l'atmosphère entourant un verre fissuré, des espèces moléculaires sont assez petites pour diffuser jusqu'à la pointe de la fissure et y être adsorbées, l'énergie mise en jeu lors de l'adsorption et éventuellement de la chimisorption, vient réduire l'énergie nécessaire à la décohésion [3, 5, 15, 16]. Ainsi, l'énergie de surface des verres est maximale (environ  $4 \text{ J.m}^{-2}$ ) dans le vide ou dans un environnement inerte et diminue dans une atmosphère humide.

Schématiquement l'influence du facteur d'intensité de contrainte sur la vitesse de croissance des fissures des verres en atmosphère humide est représentée sur la figure A6.10. Lorsqu'on fait varier l'état de contrainte on observe un seuil  $K_{Is}$ , plus ou moins marqué selon les verres, au-dessous duquel il n'y a pas de progression mesurable de la fissure. Lorsque le seuil  $K_{Is}$  est bien défini, on peut admettre que pour  $K_I = K_{Is}$  la fissure est en équilibre. La valeur correspondante  $G_s$  de  $G$  vaut

$$G_s = \frac{K_{Is}^2}{E} = 2\gamma_e.$$



**FIG. A6.10.** Influence schématique du facteur d'intensité de contrainte sur la vitesse de croissance d'une fissure d'un verre dans un environnement réactif.

Formellement, puisqu'il s'agit d'une valeur obtenue à l'équilibre,  $\gamma_e$  peut être assimilée à l'énergie de surface du verre dans l'environnement considéré.

Dans le cas des verres sodocalciques, [17],  $K_{Is}$  et  $G_s$  valent environ respectivement  $0,25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et  $0,8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Il semble que, pour ce type de verre, l'état d'équilibre de la fissure pour  $K_I = K_{Is}$  soit lié à l'apparition d'une couche désalcalinisée, produite par échange ionique entre le sodium du verre et les ions hydronium provenant de l'environnement humide [17–19]. Il est frappant de constater que la valeur de  $\gamma_e$  déduite de la fissuration en milieu humide soit, pour certains verres, voisine de celle de la tension superficielle du liquide (Chap. 2, Sect. 6). Il se peut que cette proximité ne soit pas fortuite, car dans les deux cas l'état énergétique de la surface est stabilisé.

Lorsque  $K_I$  dépasse la valeur  $K_{Is}$ , la fissure n'est plus en équilibre. Elle commence par croître avec l'énergie élastique libérée. Puis la croissance se trouve limitée par la vitesse de transport des molécules d'eau à la pointe de la fissure et non plus par la valeur de  $K_I$ .

Lorsque  $K_I = K_{IC}$ , l'énergie mécanique libérée vaut le double de l'énergie de surface  $\gamma$  du verre dans le vide (ou dans une atmosphère inerte)

$$G_C = \frac{K_{IC}^2}{E} = 2\gamma.$$

Pratiquement,  $K_{IC}$  est la valeur de  $K_I$  qui déclenche spontanément la fracture lorsqu'on met rapidement en charge une éprouvette fissurée. Pour les verres sodocalciques  $K_{IC} \approx 0,75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et  $G_C \approx 8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

À partir du moment où  $K_I$  atteint  $K_{IC}$ , la fissure n'a plus besoin de l'interaction avec l'environnement pour progresser. Pour  $K_I > K_{IC}$ , la vitesse de la fissure augmente fortement puis se stabilise à une valeur limite  $v_0$  qui vaut environ la moitié de la célérité des ondes élastiques longitudinales.

À l'aide d'éprouvettes analogues à celles de la figure A6.9, de nombreuses études expérimentales sur la croissance des fissures dans les verres ont été menées [20, 21] qui ont mis en évidence notamment l'influence de l'humidité relative (Fig. A6.11), de la composition des verres (Fig. A6.12) et de la température (Fig. A6.13).

Les concepts de thermodynamique énoncés par Griffith nous permettent de prévoir que si  $K_I > K_{IS}$  la fissure doit progresser, mais ils ne nous renseignent pas sur les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la cinétique du processus.

Charles et Hillig [22] ont proposé un modèle semi-empirique de fissuration reposant sur un mécanisme de corrosion et de dissolution du réseau vitreux par l'eau, qui serait accéléré par la contrainte. Un peu plus tard Wiederhorn [20] suggéra d'une part que le phénomène essentiel qui détermine la vitesse de propagation de la fissure est la cinétique de l'attaque chimique des liaisons Si—O par  $\text{H}_2\text{O}$  et d'autre part que cette réaction est accélérée par la contrainte. Son modèle aboutit à une expression de la vitesse de croissance  $v$  de la fissure [23] :

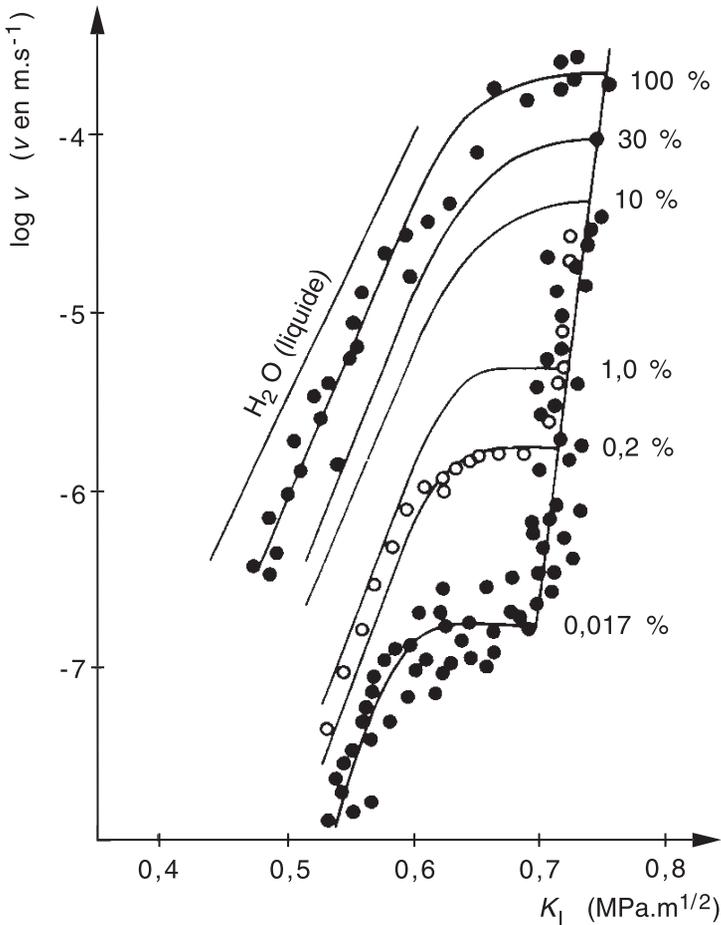
$$v = v_0 \exp(\alpha K_I) \tag{A6.15}$$

où  $\alpha$  est une constante et  $v_0$  une fonction de l'humidité. Pour la silice dans une atmosphère d'humidité 50 % on peut prendre  $v_0 = 1,30 \cdot 10^{-22} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\alpha = 65,6 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1/2}$  et pour le verre sodocalcique dans les mêmes conditions  $v_0 = 8,34 \cdot 10^{-14} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\alpha = 39,8 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1/2}$ .

Quoique cette équation s'accorde assez bien avec l'expérience pour les faibles valeurs de  $v$ , on préfère le plus souvent utiliser pour les applications une expression purement empirique :

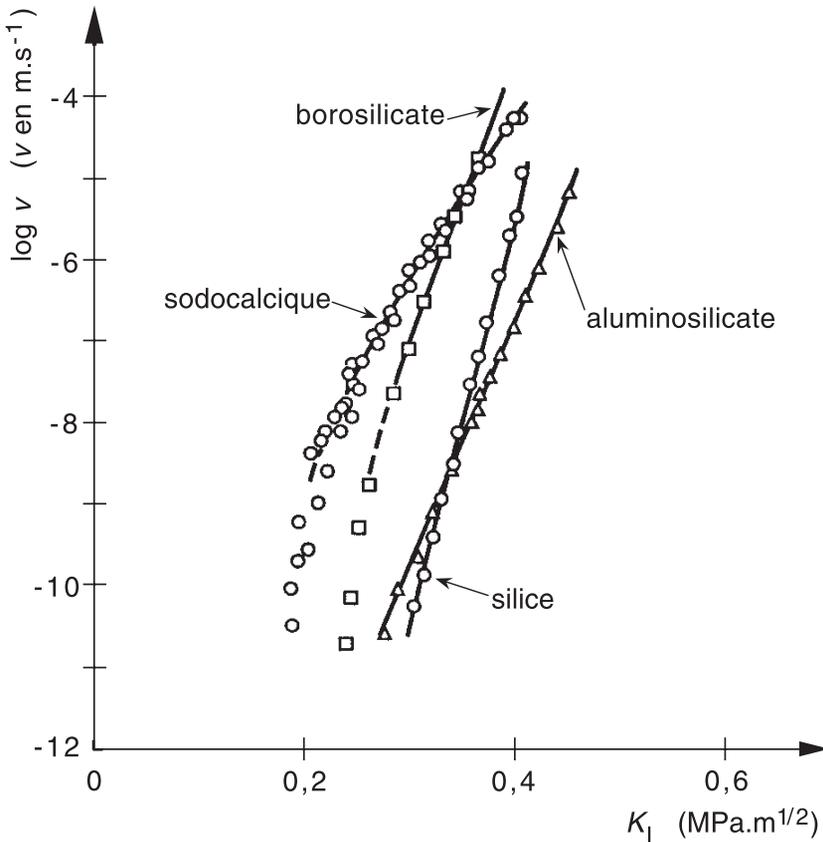
$$v = v_1 K_I^n \tag{A6.16}$$

où  $n$  est un coefficient qui exprime la résistance du verre à la corrosion sous contrainte. La valeur de  $n$  varie entre 10 et 50 selon le type de verre et l'environnement.



**FIG. A6.11.** Vitesses de croissance des fissures dans le verre sodocalcique pour des atmosphères de divers degrés hygrométriques ; d'après [20].

Michalske et Bunker [24] ont cherché à démontrer directement que la présence de contraintes provoque un accroissement de la vitesse d'hydrolyse des liaisons Si—O. Leur étude a porté sur les molécules circulaires constituées de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  partageant deux à deux un oxygène, et qu'on appelle cyclosiloxanes. Il est établi que la configuration en anneaux de ces molécules induit des déformations des liaisons chimiques d'autant plus élevées que les anneaux sont constitués d'un petit nombre d'atomes. Ces cyclosiloxanes peuvent être synthétisés à partir de composés organiques. En outre, ces molécules ont des fréquences propres de

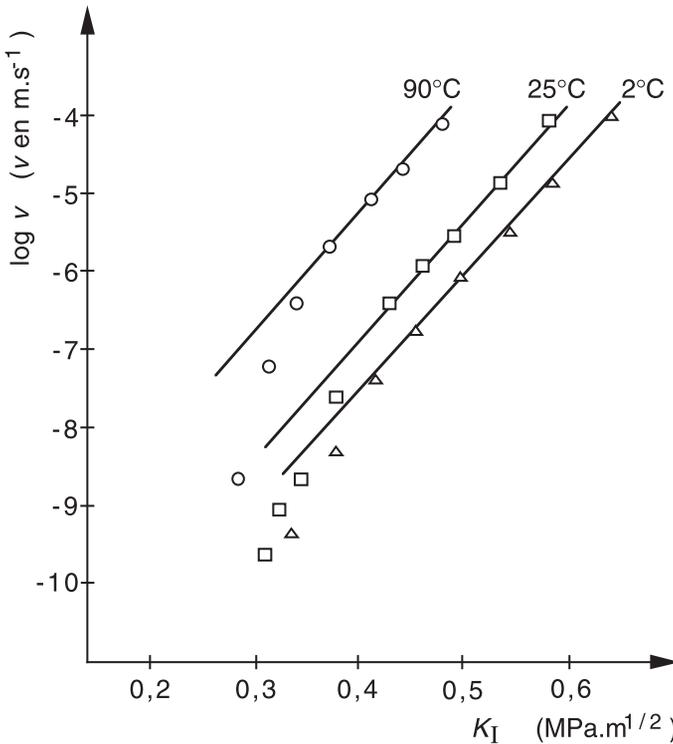


**FIG. A6.12.** Vitesse de croissance des fissures de différents verres dans l'eau ; d'après [21].

vibrations qui sont spécifiques de leur forme si bien que les évolutions de leurs concentrations peuvent être suivies par spectroscopie infrarouge. Michalske et Bunker [24] ont ainsi observé que leur vitesse d'hydrolyse s'accroît avec l'énergie de déformation (calculée à partir de valeurs d'enthalpie). Selon leurs résultats, une contrainte de 5 GPa multiplie par 100 environ la vitesse d'hydrolyse.

Michalske et Freiman [25] ont mis en évidence l'aptitude de la molécule H<sub>2</sub>O à diffuser dans une fissure en raison de ses petites dimensions. Parvenue en fond de fissure, son action comporterait trois étapes successives (Fig. A6.14) :

- a) adsorption : lorsque la contrainte est modérée, une molécule d'eau se fixe le long d'une liaison Si—O ;



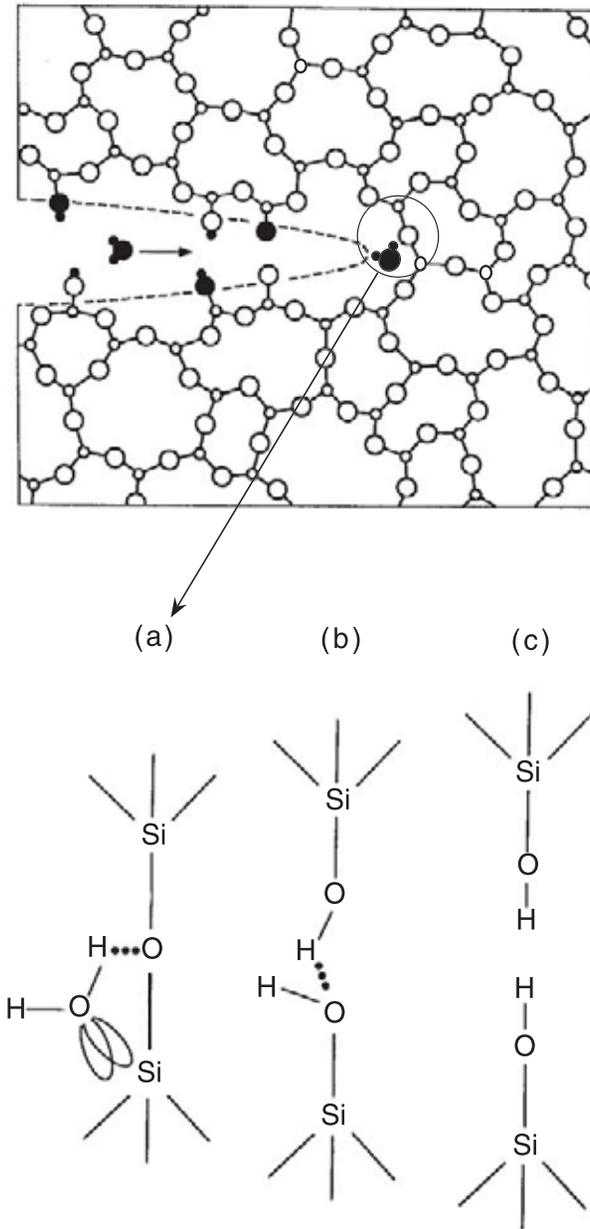
**FIG. A6.13.** Influence de la température sur la vitesse de croissance d'une fissure d'un verre sodocalcique sous contrainte ; d'après [21].

- b) réaction : lorsque la liaison Si—O est fortement étirée par la contrainte, la molécule d'eau donne un électron au silicium et un proton à l'oxygène, ce qui crée deux liaisons O—H ;
- c) répulsion : les groupements polaires O—H qui viennent d'être formés se repoussent.

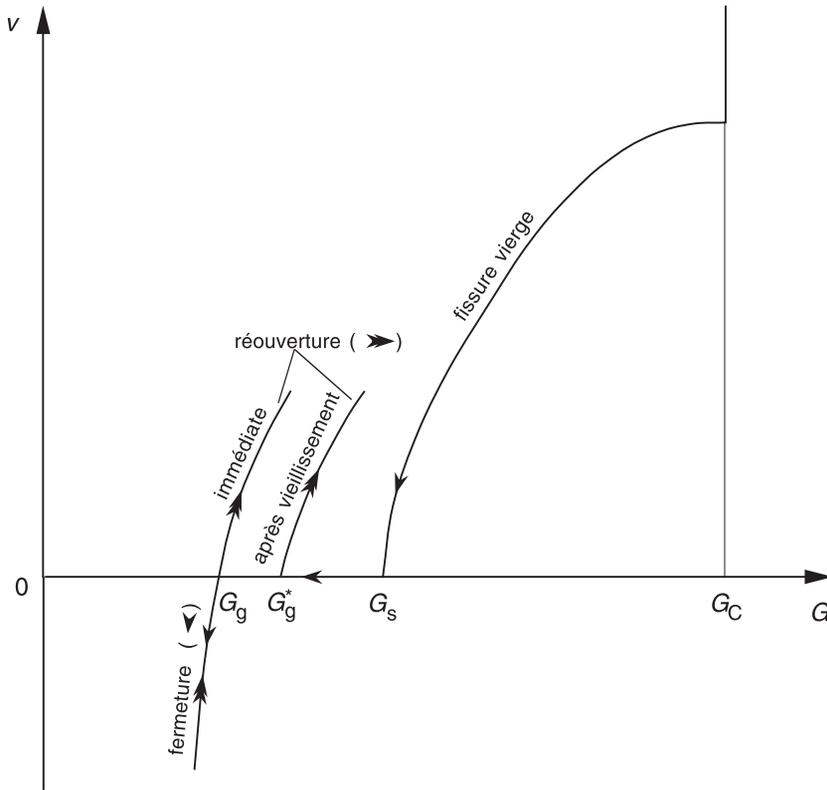
Au terme de la troisième étape, la fissure s'est allongée de la dimension d'une liaison. L'action de l'eau selon ce modèle se traduit par une désagrégation sans qu'il y ait de matière extraite du verre.

## 5. Guérison des fissures

Lorsque  $G < G_s$  on s'attend à ce que, selon le critère de Griffith, la fissure se referme au moins partiellement. Les résultats des expériences

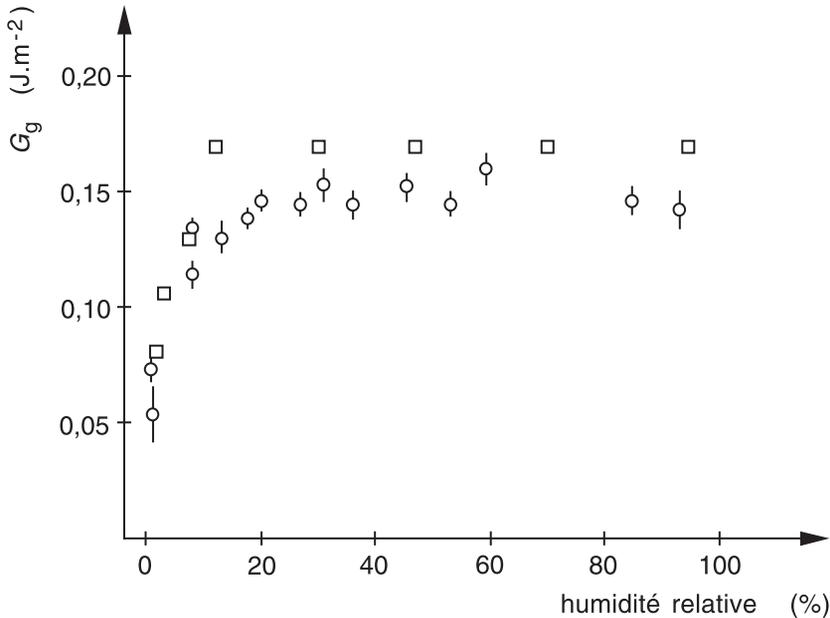


**FIG. A6.14.** Schéma des trois étapes de l'action d'une molécule d'eau, à la pointe d'une fissure, sur une liaison Si—O—Si étirée ; d'après [25].



**FIG. A6.15.** Propagation, guérison et réouverture des fissures dans les verres de silice et de silicates (comportement schématisé).  $G$  : Taux de libération de l'énergie mécanique ;  $G_C$  : Valeur déclenchant la fracture catastrophique ;  $G_S$  : Valeur correspondant à la vitesse de propagation nulle ;  $G_g$  : Valeur entraînant la fermeture de la fissure ;  $G_g^*$  : Valeur nécessaire à la réouverture d'une fissure « guérie et vieillie ».

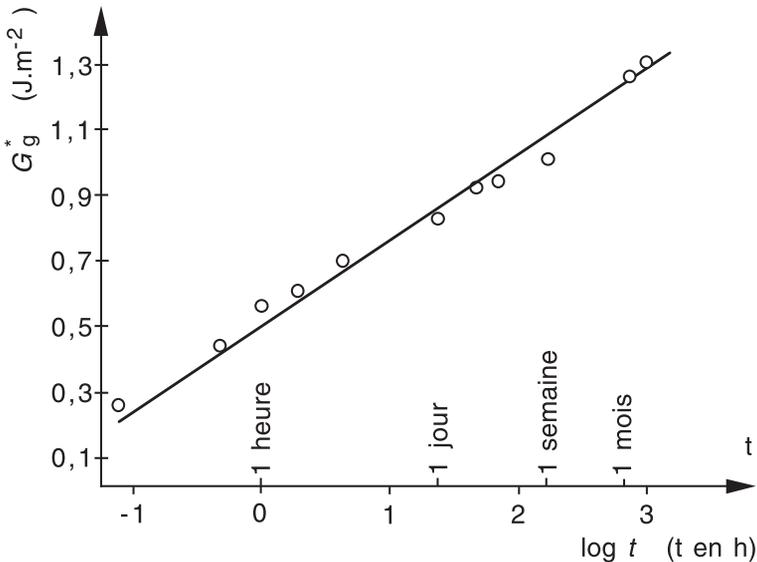
entreprises sur la silice et les verres sodocalciques [26, 27] dans une atmosphère humide sont schématisés sur la figure A6.15. En soulageant progressivement les contraintes appliquées à une éprouvette fissurée, on observe, pour la silice comme pour le verre sodocalcique, que la fissure se referme lorsque  $G < G_g$ . La figure A6.16 montre comment varie  $G_g$  avec l'humidité relative. On voit que  $G_g$  vaut environ  $0,15 \text{ J.m}^{-2}$  tant que l'humidité relative est plus grande que 20 %. Pour les faibles humidités  $G_g$  tend vers 0. Ces valeurs s'accordent avec les résultats des mesures d'énergie d'adhésion entre deux surfaces de silice obtenues avec un dispositif piézo-électrique [28]. Sur la figure A6.16 sont également représentées les valeurs de  $G_g$  calculées à partir de l'hypothèse selon laquelle les



**FIG. A6.16.** Influence de l'humidité relative sur le taux de libération d'énergie mécanique  $G_g$  au-dessous duquel la fissure se referme dans un verre de silice (Les barres d'erreur représentent les intervalles de 95 % de confiance. Les  $\square$  sont des énergies de fracture calculées à partir de l'hypothèse de l'existence de liaisons hydrogène.) D'après [27].

liens qui s'établissent entre les flancs de la fissure sont des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées par les deux surfaces. On voit que l'accord entre ce modèle et l'expérience est satisfaisant.  $G_g$  représente donc le double de l'énergie d'adhésion entre la surface du verre et l'eau.

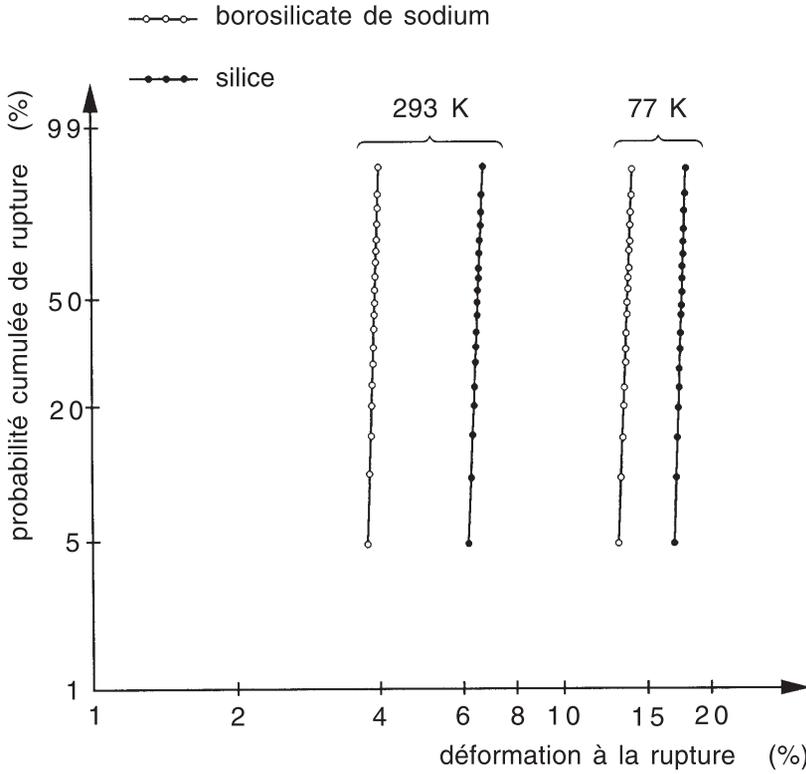
Lorsqu'après avoir fait propager une fissure, on la laisse un certain temps au repos et qu'ensuite on cherche à la faire croître à nouveau, on note des comportements différents pour la silice et le verre sodocalcique. Dans le cas de la silice la valeur de  $G_g^*$  nécessaire à la réouverture de la fissure augmente peu avec le temps et reste voisine de  $G_g$ . En revanche, dans le cas du verre sodocalcique,  $G_g^*$  croît sensiblement avec la durée du vieillissement en se rapprochant de la valeur de  $G_s$  (Fig. A6.17). Michalske et Fuller [27] suggèrent que les liaisons entre les deux surfaces se renforcent progressivement grâce à des cations alcalins émanant de l'intérieur du verre et qui doivent établir des ponts entre les hydroxyles des deux surfaces. Ce phénomène rend la guérison des fissures dans les verres contenant des alcalins plus effective que dans le cas de la silice.



**FIG. A6.17.** Influence de l'âge d'une fissure d'un verre sodocalcique sur le taux de libération d'énergie  $G_g^*$  nécessaire à sa croissance à la vitesse de  $10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup>, à la température ambiante ; d'après [26].

## 6. Résistance mécanique des fibres de verre

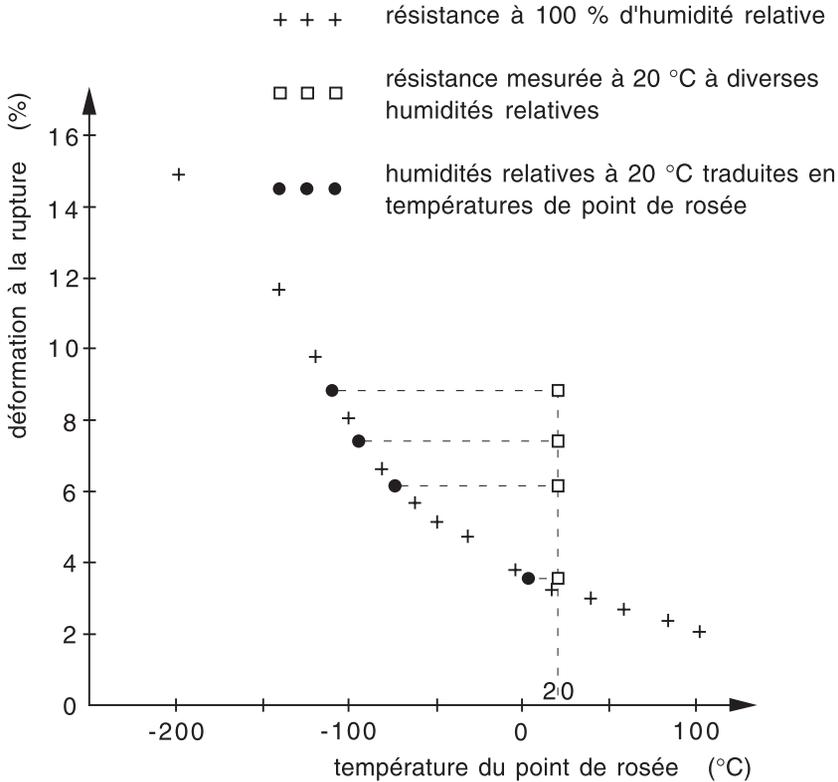
Comme on l'a vu (Annexe A.6, Sect. 1.3), la résistance de fibres de verre, lorsqu'elles ont été protégées de tout contact mécanique, est très élevée et très peu dispersée. Le tableau A6.I donne les valeurs de résistance à la traction de fibres industrielles. On note une influence très marquée de la composition. La continuité du réseau vitreux, c'est-à-dire la proportion d'oxygènes pontants, explique en grande partie les variations observées. La figure A6.18 montre la résistance à la flexion de fibres de verre de silice et de borosilicate de sodium [29]. On observe que le passage de la température de l'azote liquide à la température ambiante n'augmente pas la dispersion mais en revanche provoque une réduction de la résistance d'un facteur trois environ. On attribue cette dégradation à la présence de la vapeur d'eau. La figure A6.19 montre la forte influence de l'humidité, exprimée en point de rosée, sur la résistance mécanique de fibres de verre de borosilicate [29]. En atmosphère humide, le verre sans défaut est, comme le verre pré-fissuré, sujet à la fatigue statique. La figure A6.20 indique la durée de vie de fibres de silice soumises à une contrainte d'extension [7]. On peut constater que la fatigue est d'autant plus marquée que la teneur en vapeur d'eau est plus élevée.



**FIG. A6.18.** Résistance à la flexion de fibres vierges de silice et de borosilicate de sodium ; d'après [29].

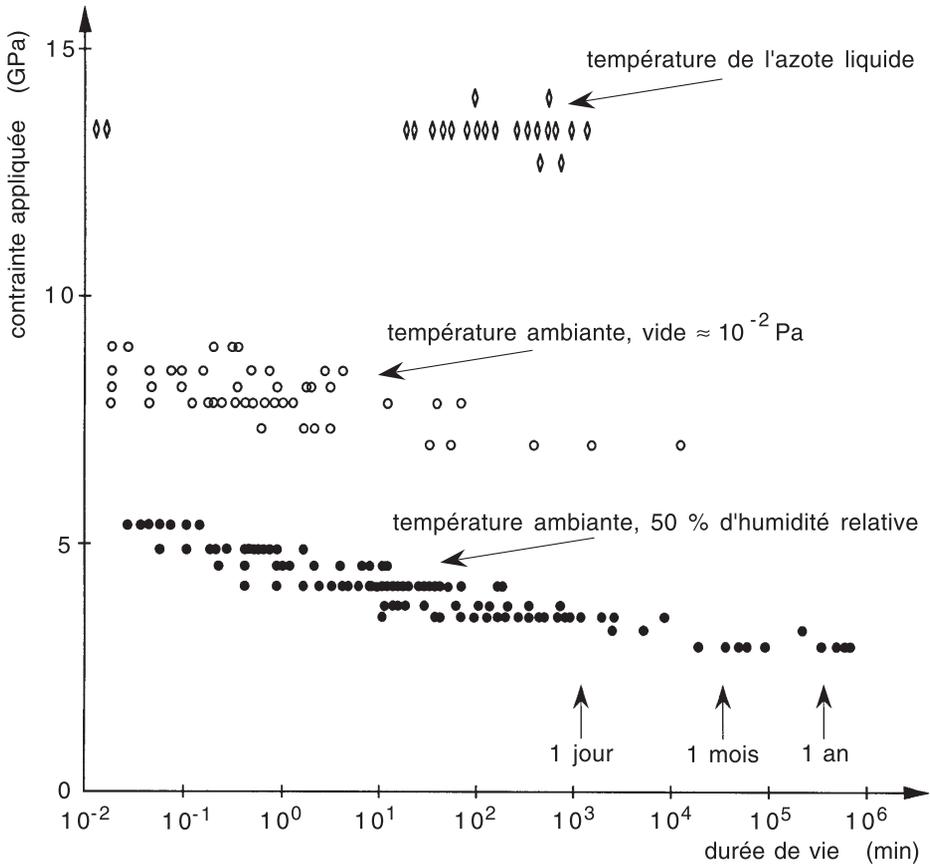
**Tableau A6.I.** Influence de la composition du verre sur la résistance en traction de quelques fibres de verre industrielles à la température ambiante (mise en charge rapide).

Verre	Composition	Résistance en traction (GPa)
Sodocalcique	75 SiO <sub>2</sub> , 15 Na <sub>2</sub> O, 10 CaO	2,9
Verre E	56 SiO <sub>2</sub> , 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 23 CaO, 6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4
Verre R	60 SiO <sub>2</sub> , 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9 CaO, 6 MgO	4,2
Verre S	65 SiO <sub>2</sub> , 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 MgO	4,7
Silice	100 SiO <sub>2</sub>	6,5



**FIG. A6.19.** Résistance mécanique d'une fibre de verre borosilicate à différentes températures et humidités ; d'après [29].

Le mode d'action de l'eau sur la résistance mécanique des fibres fait l'objet de controverses. Selon Michalske *et al.* [30] une relation entre  $K_I$  et la vitesse de croissance de la fissure, comme l'équation (A6.15), permet d'interpréter correctement la fatigue statique observée expérimentalement avec les fibres vierges de silice. On peut toutefois suggérer une autre explication. On a observé, en effet des valeurs voisines pour les énergies d'activation de la diffusivité de l'eau et de la durée de vie sous charge des fibres de silice [31]. Il est reconnu d'une part, que les contraintes favorisent la diffusion de l'eau et d'autre part, que la présence d'eau dans le réseau vitreux abaisse les propriétés mécaniques comme le module de Young, la viscosité et la limite d'élasticité [32]. Ainsi la diffusion de l'eau dans une fibre sous contrainte pourrait entraîner une réduction de la section utile et donc un accroissement de la contrainte supportée par la partie centrale de la fibre. Dans le seul cas où les conditions expérimentales permettent l'observation de la surface de fracture,



**FIG. A6.20.** Durées de vie de fibres de silice soumises à une contrainte de traction; d'après [7].

on a noté pour la plupart des fibres testées que l'origine de la fracture est localisée dans la partie centrale de la section [33]. Ainsi, il semblerait que la fatigue du verre sans défaut résulte d'un réarrangement structural qui abaisse les propriétés viscoélastiques et non d'un effet de corrosion.

L'effet néfaste de l'humidité peut être évité par un revêtement imperméable. Des films de certains métaux à bas point de fusion comme l'étain, le zinc, l'aluminium et l'indium, ont pu être déposés en faisant passer dans un bain de métal fondu la fibre qui vient d'être étirée [34]. Sur la figure A6.21 on voit que ce type de revêtement abaisse légèrement la résistance hors fatigue de la fibre de silice (à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mais double la résistance en atmosphère humide.

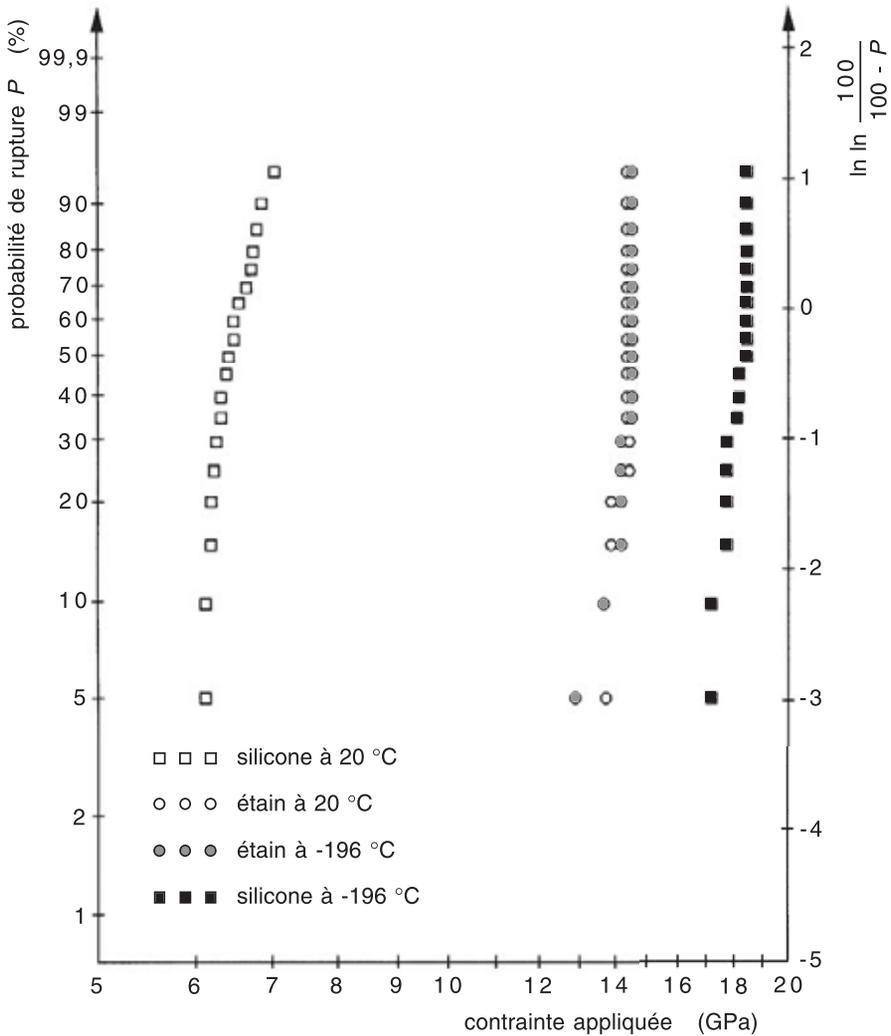


FIG. A6.21. Résistance à la flexion de fibres de silice revêtues d'étain et de silicone à  $-196\text{ °C}$  et à  $20\text{ °C}$ ; d'après [34].

## Bibliographie

- [1] NARAY-SZABO I., LADIK J., Strength of silica glass, *Nature* 188, 226–227 (1960).
- [2] SOULES T.F., Models of glass strength and relaxation phenomena, *J. Non-Cryst. Solids* 73, 315–330 (1985).

- 
- [3] OROWAN E., Fracture and strength of solids, *Rep. Progr. Phys.* 12, 48 (1949).
- [4] GILMAN J.J., Direct measurements of the surface energies of crystals, *J. Appl. Phys.* 31, 2208 (1960).
- [5] LAWN B., Fracture of brittle solids, 2nd ed., Cambridge University Press (1993).
- [6] HILLIG W.B., Plastic behaviour and fracture in glass, in: *Microplasticity*, Mc Mahon Ch. J. (Ed.), Interscience Pub. (1968).
- [7] PROCTOR B.A., WHITNEY I., JOHNSON J.W., The strength of fused silica, *Proc. R. Soc. London A* 297, 534 (1967).
- [8] KURKJIAN C.R., SIMPKINS P.G., INNISS D., Strength, degradation and coating of silica lightguides, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(5), 1106–1112 (1993).
- [9] MARSH D.M., Plastic flow and fracture of glass, *Proc. Roy. Soc., London A* 282, 33–43 (1964).
- [10] HAN W.T., TOMOZAWA M., Indentation creep of  $\text{Na}_2\text{O} - 3 \text{SiO}_2$  glasses with various water contents, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (12), 3626–3632 (1990).
- [11] BARTENEV G.M., SANDITOV D.S., *J. Non-Cryst. Solids* 48, 405 (1982).
- [12] GRIFFITH A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 221, 163 (1920).
- [13] INGLIS C.E., Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners, *Trans Inst. Naval Arch.* 55, 219 (1913).
- [14] IRWIN G.R., Fracture, in: *Handbuch der Physik*, vol. 6, Springer Berlin (1958).
- [15] MAUGIS D., Subcritical crack growth, surface energy, fracture toughness, stick slip and unbrittlement, *J. Mater. Sci.* 20, 3041 (1985).
- [16] COOK R.F., Crack propagation thresholds : a measure of surface energy, *J. Mater. Res.* 1 (6), 852 (1986).
- [17] HÉNAUX S., CREUZET F., Kinetic fracture of glass at the nanometer scale, *J. Mat. Sci. Lett.* 16, 1008–1011 (1997).
- [18] GEHRKE E., ULLNER C.H., HÄHNERT M., Fatigue limit and crack arrest in alkali-containing silicate glasses, *J. Mater. Sci.* 26, 5445–5455 (1991).

- 
- [19] NGHIEM B., *Fracture du verre et hétérogénéités à l'échelle submicro-nique*, Thèse, Paris VI (1998).
- [20] WIEDERHORN S.M., Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (8), 402–407 (1967).
- [21] WIEDERHORN S.M., BOLZ L.H., Stress corrosion and static fatigue of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 43 (1970).
- [22] CHARLES R.J., HILLIG W.B., The kinetics of glass failure by stress corrosion, in : *Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer*, Union scientifique continentale du verre, Charleroi, Belgique, p. 511 (1962).
- [23] WIEDERHORN S.M., FULLER E.R., THOMSON R.M., Micromechanisms of crack growth in ceramics and glass in corrosive environments, *J. Mater. Sci.* 14 (8), 450–458 (1980).
- [24] MICHALSKE T.A., BUNKER B.C., A chemical kinetics model for glass fracture, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (10), 2613–2618 (1993).
- [25] MICHALSKE T.A., FREIMAN S.W., A molecular interpretation of stress corrosion in silica, *Nature* 295, 511–512 (1982).
- [26] STAVRINIDIS B., HOLLOWAY D.G., Crack healing in glass, *Phys. Chem. Glasses* 24, 19 (1983).
- [27] MICHALSKE T.A., FULLER E.R., Closure and repropagation of healed cracks in silicate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (11), 586–590 (1985).
- [28] BARTHEL E., LIN X.Y., LOUBET J.L., Adhesion energy measurements in the presence of adsorbed liquid using a rigid surface force apparatus, *J. Colloid Interface Sci.* 177, 401 (1996).
- [29] DUNCAN W.J., FRANCE P.W., CRAIG S.P., The effect of environment on the strength of optical fiber, in: *Strength of inorganic glass*, Kurkjian C.R. (Ed.), Plenum, New-York (1985).
- [30] MICHALSKE T.A., SMITH W.L., BUNKER B.C., Fatigue mechanisms in high-strength silica-glass fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (8), 1993–1996 (1991).
- [31] GUILLEMET C., Fracture et plasticité des verres, *Rev. Métall. CIT/Science et Génie des Matériaux*, 253–263 (1995).
- [32] ACOCELLA J., TOMOZAWA M., WATSON E.B., The nature of dissolved water in sodium silicate glasses and its effect on various properties, *J. Non-Cryst. Solids* 65, 355–372 (1984).

- [33] GY R., GUILLEMET C., BARTON J., Characterization of a mode of rupture of glass at 610 °C, in: *The Physics of non-crystalline solids*, Pye L.D., La Course W.C., Stevens H.J. (Eds.), Taylor & Francis (1992).
- [34] BOGATYROV V.A., BUBNOV M.M., DIANOV E.M., PROKHOROV A.M., SEMJONOV S.L., RUMYANTSEV S.D., High strength hermetically sealed optical fibers, *J. ETP Lett.* XIV, 343 (1988).

La résistance mécanique d'un article en verre est fixée par le défaut le plus grave existant dans sa région sollicitée. Par conséquent, si cette zone s'élargit soit parce qu'on prend une pièce de verre plus grande, soit parce qu'on change les conditions de sollicitation, on aura une probabilité plus élevée de rencontrer un défaut plus important et ainsi la résistance mécanique risque d'être abaissée. La méthode statistique la plus communément employée pour prendre en compte cet état de fait et pour exprimer la fiabilité d'une pièce de verre, repose sur la loi de Weibull [1].

Weibull, qui étudiait expérimentalement la résistance de fils de coton, s'inspira, pour exprimer la relation entre la dimension d'une éprouvette et sa résistance mécanique, de l'image d'une chaîne constituée de maillons en série. Considérons par exemple une chaîne formée de deux maillons de longueur  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_2$ . Si cette chaîne est soumise à une contrainte de traction  $\sigma$ , la probabilité  $S$  de sa survie vaut :

$$S(\sigma, \Lambda_1 + \Lambda_2) = S(\sigma, \Lambda_1) \times S(\sigma, \Lambda_2).$$

La fonction  $S(\sigma)$  doit d'autre part être positive, continue et décroissante avec

$$\text{pour } \sigma \rightarrow 0 \quad S \rightarrow 1$$

$$\text{pour } \sigma \rightarrow \infty \quad S \rightarrow 0.$$

Ces conditions sont réalisées si

$$S(\sigma, \Lambda) = e^{-\Lambda N(\sigma)} \tag{A7.1}$$

où  $N(\sigma)$  est la densité linéique des défauts critiques provoquant la rupture à une contrainte  $\sigma$ .

La probabilité de rupture  $p$  s'en déduit :

$$p(\sigma, \Lambda) = 1 - S = 1 - e^{-\Lambda N(\sigma)}. \quad (\text{A7.2})$$

Pour  $N(\sigma)$ , Weibull propose l'expression :

$$N(\sigma) = \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (\text{A7.3})$$

$m$  est un coefficient, appelé module de Weibull, qui caractérise l'étrécissement ou la largeur de la distribution des tailles de défauts et  $\sigma_0$  est une contrainte moyenne. Une valeur élevée de  $m$  correspond à une population de défauts dont les tailles sont peu dispersées.

Si l'on tient compte de ce que la résistance d'un défaut de taille  $a$  est, selon la théorie de la mécanique de la rupture, proportionnelle à  $a^{-1/2}$ , l'équation (A7.3) est équivalente à :

$$N(a) = \left( \frac{a}{a_0} \right)^{-m/2} \quad (\text{A7.4})$$

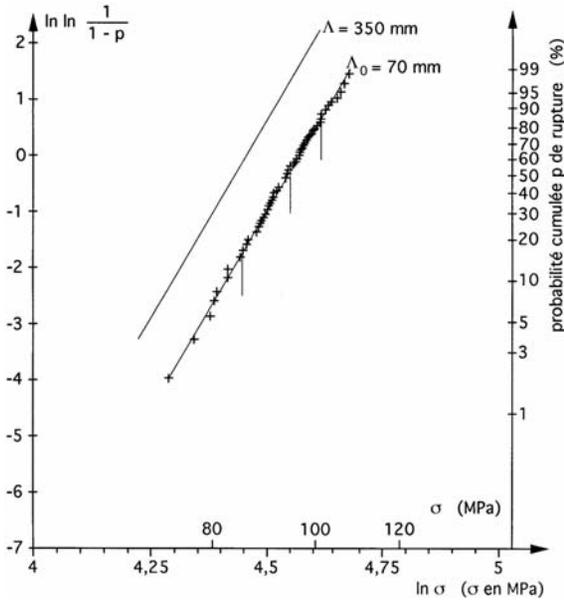
où  $a_0$  est une longueur de normalisation. On exploite les diagrammes de Weibull sous forme logarithmique. L'équation (A7.1) peut s'écrire :

$$\ln \ln \left( \frac{1}{S} \right) = \ln \Lambda + \ln N(\sigma). \quad (\text{A7.5})$$

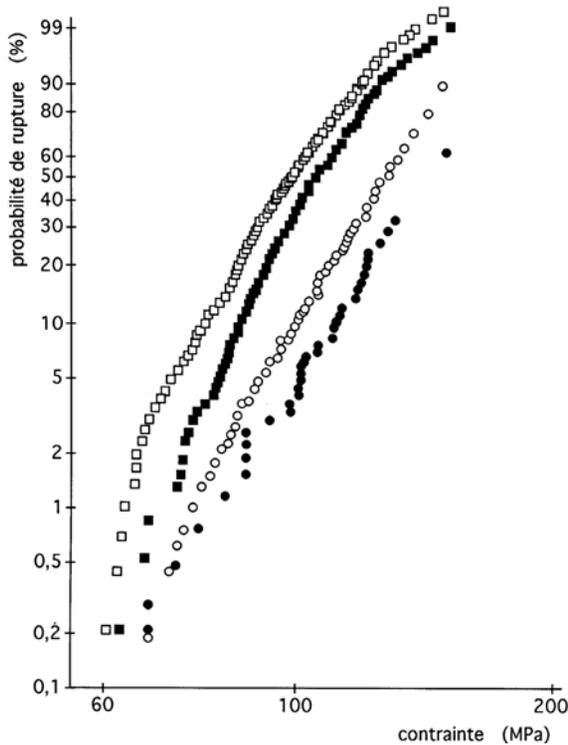
Reportant dans (A7.5) la valeur de  $N(\sigma)$  tirée de (A7.3), on obtient :

$$\ln \ln \left( \frac{1}{S} \right) = \ln \Lambda + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0. \quad (\text{A7.6})$$

Pratiquement, on numérote après rupture les éprouvettes dans l'ordre croissant de leur résistance mécanique et on porte en abscisse le logarithme de la contrainte  $\sigma$  et en ordonnée le logarithme du logarithme de l'inverse de la probabilité de survie. L'équation (A7.3) est bien adaptée aux distributions de défauts superficiels des verres car les diagrammes expérimentaux selon la représentation de Weibull (équation (A7.6)) donnent des droites s'il n'y a qu'une seule famille de défauts (Fig. A7.1). Lorsqu'on a tracé une droite de Weibull relative à une longueur d'éprouvette  $\Lambda_0$ , on peut, par une translation égale à  $\ln(\Lambda/\Lambda_0)$  dans le sens des ordonnées, prévoir les probabilités de survie pour une longueur  $\Lambda$ . Les diagrammes de Weibull s'appliquent également aux défauts répartis sur la surface d'une feuille de verre. La Figure A7.2 montre les probabilités de rupture de feuilles de verre flotté mises en flexion sphérique à l'aide de deux anneaux concentriques de diverses dimensions [2].



**FIG. A7.1.** Représentation de Weibull concernant les valeurs expérimentales de la résistance en flexion d'éprouvettes de verre plat aux arêtes meulées. Longueur de la zone en flexion :  $\Lambda_0 = 70$  mm ; — estimation de la probabilité de rupture d'une bande de longueur  $\Lambda_0 = 350$  mm.



**FIG. A7.2.** Probabilité de rupture de la face « bain » de feuilles de verre flotté de 4 mm d'épaisseur, en flexion sphérique. Rayon de la zone contrainte : ●●● 12,5 mm ; ■■■ 50 mm ; ○○○ 25 mm ; □□□ 75 mm. (D'après [2].)

## Bibliographie

- [1] WEIBULL W., Statistical theory of the strength of the materials, *Proc. Roy. Swed. Inst. Eng. Res.* 151 (1939).
- [2] OAKLEY D.R., An empirical study of the effect of stressed area on the strength of float glass surfaces, *J. Non-Cryst. Solids* 196, 134–138 (1996).

# Propagation de lumière cohérente dans les fibres optiques : éléments théoriques

L'invention du laser a permis le développement d'un système optique de communication où l'information à transmettre est contenue dans une onde lumineuse qui chemine à l'intérieur d'une fibre de verre.

## 1. Les modes de propagation dans une couche diélectrique

Pour trouver à quelles conditions les ondes lumineuses cohérentes émises par un laser se propagent dans les fibres optiques, il est commode de traiter d'abord de la propagation dans un guide plus simple, constitué d'une couche diélectrique plane infinie, d'indice  $n_1$  et d'épaisseur  $2a$ , comprise entre deux régions d'indice plus faible  $n_2$  (Fig. A8.1). La propagation guidée d'une onde parallèlement aux surfaces de cette couche peut être considérée comme résultant de la superposition de deux ondes planes progressives  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  de même amplitude, en phase l'une avec l'autre et inclinées d'un angle  $\pm\theta$  par rapport aux frontières. À chacune de ces deux ondes, on peut associer, conformément à la représentation géométrique classique, une direction de rayons lumineux qui lui est perpendiculaire (Fig. A8.2).

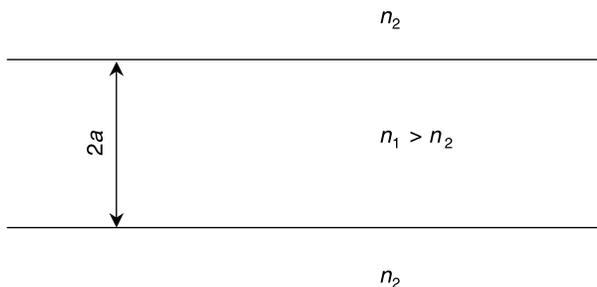
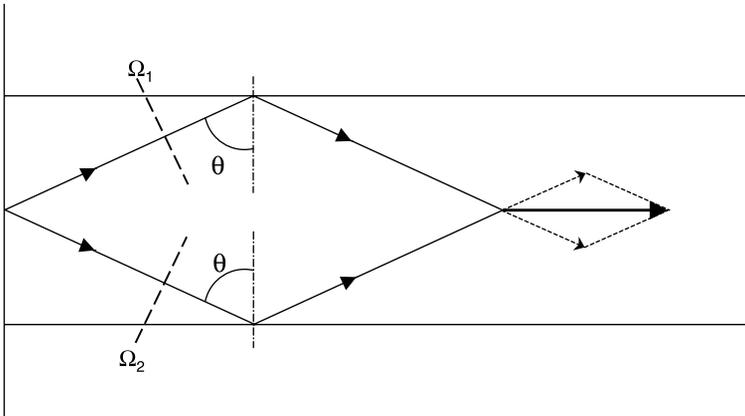


FIG. A8.1. Couche diélectrique plane.



**FIG. A8.2.** Propagation de la lumière dans une couche plane par superposition de deux ondes planes.

Une première condition nécessaire pour que la propagation guidée ait lieu est que la réflexion des rayons lumineux soit totale, c'est-à-dire que

$$\sin \theta \geq \frac{n_2}{n_1}. \quad (\text{A8.1})$$

La seconde condition est que les deux ondes planes  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  puissent progresser sans altération dans le guide en dépit des réflexions qu'elles subissent. Sur la Figure A8.3 on a représenté deux fronts successifs  $P_1$  et  $P_2$  de la même onde. Entre ces deux plans, le rayon CD subit deux réflexions sur les frontières du guide alors que le rayon AB n'en subit pas. Pour que le front d'onde reste plan, il faut réaliser la condition d'interférence constructive c'est à dire qu'entre les vibrations parvenant aux points B et D l'écart de phase soit un multiple de  $2\pi$ . L'équation (A8.2) doit donc être vérifiée :

$$-\frac{2\pi n_1}{\lambda} (CD - AB) + 2\Phi = -2m\pi \quad (\text{A8.2})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide,  $m$  est un entier et  $\Phi$  est le saut de phase qui accompagne la réflexion totale.

La différence de longueur géométrique entre les chemins vaut :

$$(CD - AB) = 4a \cos \theta. \quad (\text{A8.3})$$

En outre l'expression de  $\Phi$  en fonction de  $\theta$  est donnée par la théorie électromagnétique [1]. Pour une onde polarisée dans le plan d'incidence, on a :

$$\tan \frac{\Phi}{2} = \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}{n_1 \cos \theta}. \quad (\text{A8.4})$$

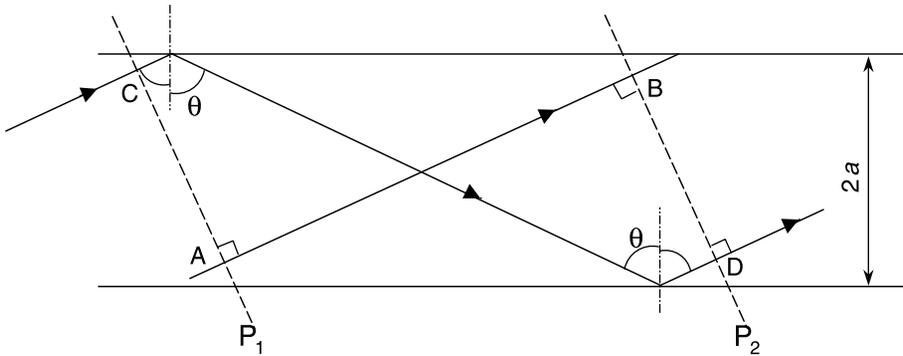


FIG. A8.3. Combinaison des ondes guidées après réflexion.

Compte tenu de (A8.3) et (A8.4), l'équation (A8.2) devient :

$$-\frac{2\pi n_1}{\lambda} 4a \cos \theta + 4 \arctan \theta \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}{n_1 \cos \theta} = -2m\pi. \quad (\text{A8.5})$$

Il est utile d'introduire deux paramètres sans dimension :  
la « fréquence normalisée » définie par :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (\text{A8.6})$$

la « constante de phase normalisée » qui vaut :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 a \cos \theta. \quad (\text{A8.7})$$

Avec ces nouvelles variables, l'équation (A8.1) s'écrit plus simplement :

$$\gamma \leq V \quad (\text{A8.8})$$

et l'équation (A8.5) devient

$$-\gamma + \arctan \frac{\sqrt{V^2 - \gamma^2}}{\gamma} = -m \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A8.9})$$

Si on prend  $m$  pair, on obtient :

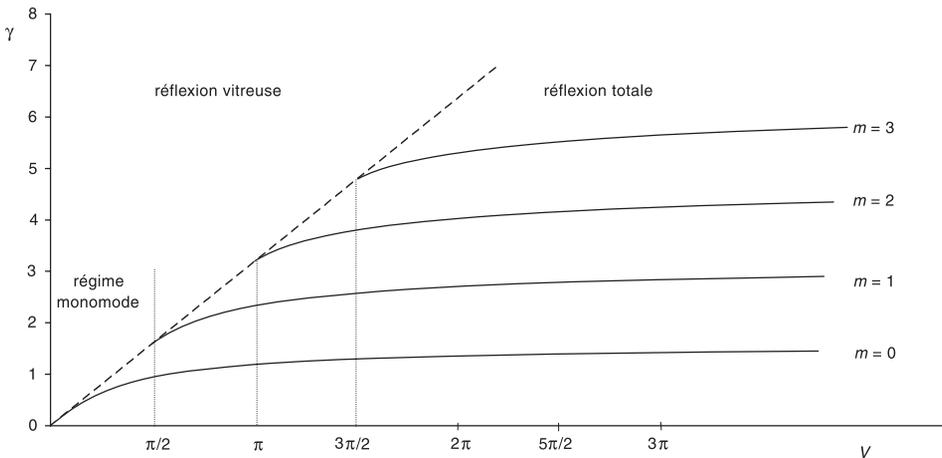
$$\frac{\gamma}{\cos \gamma} = (-1)^{m/2} V \quad (\text{A8.10a})$$

et si  $m$  est impair :

$$\frac{\gamma}{\sin \gamma} = (-1)^{(m-1)/2} V. \quad (\text{A8.10b})$$

Lorsqu'on se fixe les caractéristiques du guide ( $n_1$ ,  $n_2$  et  $a$ ) ainsi que la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière, la valeur du paramètre  $V$  est déterminée par l'équation (A8.6). Les équations (10) donnent alors les valeurs de  $\gamma$  à partir de celle de  $V$  (Fig. A8.4). On en déduit, par l'équation (A8.7), les directions  $\theta$  des ondes guidées. À chaque valeur de  $m$  correspond un mode de propagation représenté par une branche de la courbe de la Figure A8.4 et à chaque mode est associée une fréquence de coupure  $V_c = m \frac{\pi}{2}$  au-dessous de laquelle il n'est plus guidé car l'équation (A8.8) n'est alors plus vérifiée et les ondes qui génèrent le mode considéré ne subissent plus la réflexion totale. Seul le mode pour lequel  $m = 0$  n'a pas de fréquence de coupure. Si  $V = V_c = m\pi/2$ , on déduit de l'équation (A8.7)

$$\cos \theta = \frac{m}{4n_1} \frac{\lambda}{a}. \quad (\text{A8.11})$$



**FIG. A8.4.** Valeurs de la constante de phase normalisée  $\gamma$  de la lumière guidée par une couche plane en fonction de la fréquence normalisée  $V$ .

On voit que plus  $m$  est grand, plus  $\theta$  est petit et donc plus le trajet suivi par les ondes guidées est long et par conséquent plus grande est la durée de la propagation dans le guide.

Pour une valeur  $V_0$  de la fréquence normalisée, les valeurs des constantes de phase normalisées des modes guidés sont les ordonnées des points d'intersection de la droite  $V = V_0$  avec les différentes branches de la courbe  $\gamma = f(V)$  (Fig. A8.4). Plus  $V_0$  est grand, plus le nombre de modes guidés est élevé. Si  $V_0 < \pi/2$ , c'est-à-dire si  $a \sqrt{n_1^2 - n_2^2} < \lambda/4$ , le guide fonctionne en monomode.

## 2. Les modes de propagation dans une fibre optique

Si maintenant nous considérons une fibre à saut d'indice dont le diamètre de cœur est  $2a$  (Fig. A8.5), on obtient les conditions de propagation en recherchant les solutions aux équations de Maxwell en coordonnées cylindriques [2]. Les calculs, qui font appel aux fonctions de Bessel et de Hankel, sont laborieux mais on peut exprimer leurs résultats, comme dans le cas de la couche plane diélectrique, sous la forme de courbes  $\gamma = f(V)$  (Fig. A8.6). Dans ce cas, le régime monomode correspond à  $V < 2,4$ .

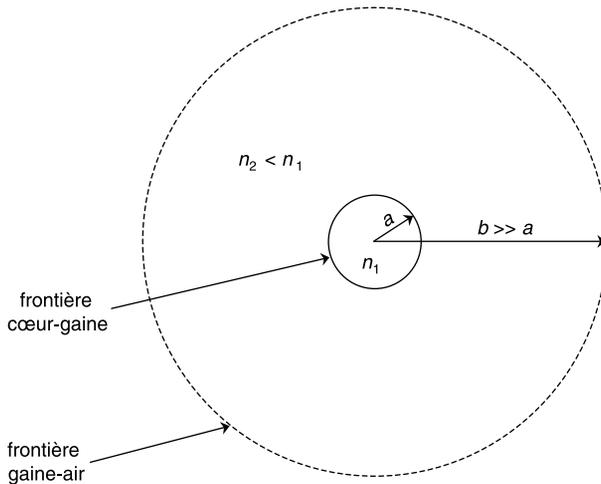
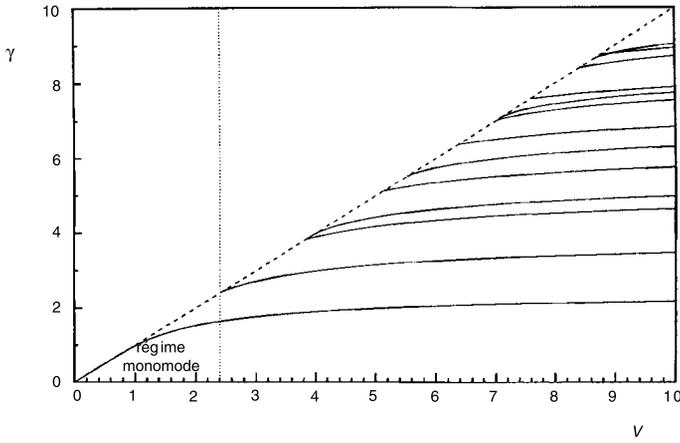


FIG. A8.5. Section d'une fibre à saut d'indice.

Pour qu'une fibre optique de silice soit techniquement réalisable, il vaut mieux que le diamètre du cœur ne soit pas inférieur à  $10 \mu\text{m}$ . Si on injecte dans la fibre une impulsion de longueur d'onde  $1,55 \mu\text{m}$ , la condition de fonctionnement en monomode, soit  $V < 2,4$ , conduit à un écart d'indice  $n_1 - n_2 \approx 0,003$ . Si le cœur a un indice  $n_1 = 1,500$ , celui de la gaine doit être compris entre 1,497 et 1,500. À partir de l'équation (11), on trouve, en prenant ces valeurs numériques, que les rayons lumineux associés aux ondes guidées font avec l'axe de la fibre un angle inférieur à  $3^\circ$ .



**FIG. A8.6.** Constante de phase normalisée  $\gamma$  de la lumière guidée par une fibre à saut d'indice, en fonction de la fréquence normalisée  $V$ ; d'après [2].

## Bibliographie

- [1] BORN M., WOLF E., *Principles of optics*, Pergamon (1970).
- [2] BELANGER P.A., *Les fibres optiques*, Université Laval, Canada (2003).

La production annuelle de verre dans le monde s'est élevée en 2001 à 115 millions de tonnes pour un chiffre d'affaire de 110 milliards d'euros, ce qui correspond à un prix moyen de 1 € par kilo de verre. L'Union Européenne emploie 198000 personnes pour produire 28 millions de tonnes de verre. C'est le plus important producteur de verre mondial. Il est d'usage de diviser le marché du verre en plusieurs secteurs. Le tableau A9.I montre la répartition par secteur de la production de verre de l'Union Européenne en 2001 d'après les statistiques publiées dans le World Glass File [1]. Le secteur le plus important en volume est celui du verre d'emballage, qui représente environ 10 % du marché total du conditionnement. Le niveau élevé de cette production est dû à plusieurs facteurs, notamment le développement des emballages jetables, l'importance de l'industrie viticole et le choix du verre pour les canettes de bière.

**Tableau A9.I.** Production de verre dans l'Union Européenne en 2001 en millions de tonnes ; d'après [1].

Total	Verre d'emballage	Verre plat	Verrerie table	Fibres de renforcement	Fibres isolation (1)	Reste
27,9	17,4	7,5	0,9	0,7	0,9	0,5

(1) : Estimation.

Dans le marché de l'agroalimentaire, l'aspect marketing de l'emballage joue un rôle important et le verre demeure le contenant privilégié pour les produits à forte valeur ajoutée.

Le secteur de la verrerie d'emballage est très concentré. Au plan mondial les principales firmes productrices sont : Owens Illinois (USA), Saint-Gobain (France), Consumers Packaging (Canada) et BSN Glasspack (France).

Dans le marché du verre plat, on note au cours de la dernière décennie une forte progression de la consommation des pays émergents. Comme le transport du verre est relativement onéreux, les lignes de production sont

construites à proximité des centres de consommation. En 2001 le premier producteur de verre plat est la Chine (Tab. A9.II). Le prix de revient du verre plat peut se décomposer approximativement ainsi :

matières premières	30 %
énergie + fluides	20 %
personnel	20 %
amortissement des installations	25 %
divers	5 %

Au plan mondial les principales firmes productrices de verre plat sont en dehors des entreprises chinoises : Asahi Glass (Japon), Pilkington (Royaume Uni), Saint-Gobain (France) et Guardian (USA).

**Tableau A9.II.** *Production mondiale de verre plat en 2001 en millions de tonnes.*

Union Europ.	Europe de l'est	Amérique du nord	Amérique latine	Chine	Japon	Asie du sud-est	Reste	Total
7,5	2,9	5,4	2,1	10,6	1,2	4,9	2,1	36,7

En France, l'industrie automobile est fortement implantée. Le vitrage moyen d'un véhicule est de plus de 4 m<sup>2</sup> si bien que le vitrage automobile absorbe 35 % de la production de verre plat. La transformation du verre pour l'automobile est entièrement assurée par le verrier qui souvent travaille en partenariat avec le constructeur pour développer de nouveaux modèles.

Le marché des fibres de renforcement est dominé par l'Amérique du Nord. Les principales firmes productrices sont : Owens Corning et PPG (USA) et Saint-Gobain (France). Quant au marché de la laine de verre il est dominé, au plan mondial, par le groupe Saint-Gobain et ses licenciés.

## Bibliographie

[1] World glass file, 3rd ed., Industry Statistics Ltd. (2002).

- [14] Mc. MILLAN J.A., LOS S.C., Vitreous ice: irreversible transformations during warm-up, *Nature* 206, 806 (1965).
- [15] ZACHARIASEN W.H., The atomic arrangement in glass, *J. Chem. Soc.* 54, 3841–3851 (1932).
- [16] COOPER A.R., Zachariasen W.H., The melody lingers on, *J. Non-Cryst. Solids*, 49, 1–17 (1982).
- [17] DIETZEL A., Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten, *Z. Electrochem.* 48, 9–3 (1942).
- [18] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlewerte und Funktionen*, 6 Auflage, IV Band, Teil I. *Stoffwerte und Mechanisches Verhalten von Nick-Metalen*, 632, Springer (1955).
- [19] BACON J.F., HASAPIS A.A., WHOOLEY J.W. Jr, Viscosity and density of molten silica content glasses, *Phys. Chem. Glasses* 1 (3), 90–98 (1960).
- [20] PLINE L'ANCIEN, *Histoire Naturelle*, A. Ernout et al. (Eds.), Paris (1947).
- [21] SCHOLZE H., *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin (1977).
- [22] RAWSON H., *Properties and applications of glass*, 44, Elsevier, Amsterdam (1980).
- [23] Von HUNOLD K., BRÜCKNER R., Physikalische Eigenschaften und struktureller Feinbau von Natrium-Alumosilicatgläsern und -schmelzen, *Glustech. Ber.* 53, 149–161 (1980).
- [23a] MYDLAR M.F., KREIDL N.J., HENDREN J.K., CLAYTON G.T., X-ray diffraction study of lead silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 11 (6), 196–204 (1970).
- [24] ISARD J.O., Electrical conduction in the aluminosilicate glasses, *J. Soc. Glass Technol.* XLIII, 113T–123T (1959).
- [25] LEKO V.K., Viscosity of vitreous silica, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 5, 228–247 (1979).
- [26] CANDTOR S., WARD W.T., MOYNIHAN C.T., *J. Chem. Phys.* 50, 2874 (1968).
- [27] BRAY P.J., O'KEEFE J.G., Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 4, 37–46 (1963).
- [28] SHARTSIS L., CAPPS W., SPINNER S., Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (10), 319–326 (1953).

# Index

## A

accrocs, 81  
aérogel, 358  
affinage, 129, 195  
alliages métalliques, 315  
alumino-silicate, 30, 180

## B

basicité optique, 99, 116  
bombage, 254  
borosilicate, 44, 170, 178, 417

## C

calcin, 193  
carbonate de sodium, 175, 192  
chalcogénures, 185  
coefficient d'absorption, 102, 275  
coefficient de diffusion, 129  
coefficient de dilatation, 43  
coefficient de Poisson, 44, 384, 407  
conductibilité de Rosseland, 125  
conductibilité phonique, 125  
conductivité électrique, 129, 132  
conformé-soufflé-tourné, 238  
constante de photoélasticité, 118  
constante diélectrique, 147  
constante miroir, 91

constringence, 111  
contraintes résiduelles, 71, 84  
coordinence, 11, 42, 102  
couches minces, 255, 258  
cristal, 177, 178  
cristallisation, 3, 6, 182, 297  
critère de Griffith, 69, 398, 405  
crown, 114, 223

## D

déformation élastique retardée, 372  
démixtion, 158  
densification, 52, 57, 91  
dévitrification, 4, 14, 177  
diagrammes temps-température-  
transformation, 311  
diffusion Brillouin, 383, 384  
diffusion Rayleigh, 275, 383  
diffusivité, 129, 134, 137, 138, 145  
dispersion diélectrique, 151  
dispersion, 111, 116, 276  
durabilité chimique, 161  
dureté, 54, 55, 57, 60  
dynamique moléculaire, 94, 395

## E

ébauche, 229, 236, 238  
échange d'ions, 139

échange ionique, 86, 129  
 effet d'alcalin mixte, 136  
 élasticité différée, 373  
 élasticité, 44  
 électrochromisme, 259  
 embryons, 297  
 émissions polluantes, 215  
 énergie de surface, 95  
 énergie spécifique de surface, 402  
 ensimage, 77, 264  
 entropie configurationnelle, 67, 334

**F**

facteur d'intensité de contrainte critique, 71, 405, 408  
 fatigue, 78, 417, 420  
 fibre optique, 429, 433  
 fibres de renforcement, 77  
 fibres monomodes, 277  
 fibres optiques, 268  
 fissures de Griffith, 403  
 flint, 114  
 fluage, 57, 371  
 fonction de distribution radiale, 25  
 fondant, 13, 175, 192  
 four à pot, 197  
 four à récupération, 207  
 four Siemens, 199  
 four, 197  
 fours à bassin journalier, 208  
 fours à boucle, 204  
 fours à brûleurs transversaux, 200  
 fours à oxygène, 208  
 fours à récupération, 204  
 fours électriques, 209  
 Fractographie, 89  
 frittage, 271, 357, 359  
 frottement interne, 48, 49, 129

**G**

germes, 4, 297, 308  
 glaçures, 236  
 guérison des fissures, 413

**I**

indentation, 54, 72  
 indice de réfraction, 57, 110, 116, 117, 118, 149, 178, 196, 275, 326, 329  
 intensité de champ, 18, 19, 46, 98

**L**

laine, 264  
 laine de verre, 264, 265

**M**

masse volumique, 39, 279  
 matériaux hybrides, 362  
 mécanique de la rupture, 405  
 mélange vitrifiable, 3, 191, 194, 195, 202  
 module d'élasticité, 44  
 module de Weibull, 75, 82, 426  
 module de Young, 44, 381, 397  
 monomode, 433  
 mouillage, 300, 307  
 mousse, 202, 204

**N**

natron, 175, 176  
 nombre d'Abbe, 111  
 nucléation homogène, 38  
 nucléation, 183, 297, 298

**O**

obsidienne, 169, 219, 348  
 opalescence, 108

optique non linéaire, 116  
oxyde formateur, 12, 18, 21, 109, 112  
oxydes modificateurs, 12, 18, 109, 112  
oxygène non pontant, 13, 16, 18, 19, 87, 112, 137, 141  
oxygènes pontants, 13, 112

**P**

pare-brise, 80, 87, 254  
Perméabilité aux gaz, 155  
permittivité, 147, 151  
pertes diélectriques, 129, 153  
photoélasticité, 118  
ponces, 348  
pressage, 83, 233, 255  
pressé-soufflé, 236  
pressé-soufflé-tourné, 238  
procédé Danner, 239  
procédé Leblanc, 192  
procédé sol-gel, 357  
procédé Solvay, 192  
procédé TEL, 266

**R**

recuisson, 64, 81, 184, 236, 246, 252  
récupérateur, 205  
réfractaires, 4, 210  
régénérateur, 199  
relaxation diélectrique, 153  
relaxation structurale, 7, 9, 64, 319  
renforcement, 87, 83  
résistance mécanique, 69, 78, 180, 398, 403, 405, 417, 425  
résonance magnétique nucléaire, 22, 30  
rubis, 106

**S**

séparation de phases, 108, 170, 182, 183  
silice, 25, 39, 44, 46, 52, 55, 72, 75, 78, 98, 112, 117, 118, 121, 122, 138, 139, 155, 157, 158, 177, 181, 273, 274, 277, 410, 415, 417, 420  
silico-sodocalcique, 383  
simplicité thermorhéologique, 325, 327, 370, 378, 380, 381  
soufflé-soufflé, 234  
spectroscopie de photoélectrons, 32  
spicules, 352  
stabilisation, 9, 323  
superficielles, 91  
susceptibilité diélectrique, 147

**T**

tectites, 349  
température fictive, 7, 85, 144, 275, 321, 340  
ténacité, 71, 408  
Tension, 91  
tension de surface, 251  
tension superficielle, 91, 93, 94, 409  
transition vitreuse, 1, 6, 9, 52, 64, 95, 122, 319, 365, 376, 384  
trempe thermique, 83, 86, 87, 180, 391

**V**

verre « armé », 248  
Verre creux, 111, 228  
verre flint, 178  
verre flotté, 78, 204, 250, 253  
verre opale, 210  
Verre plat, 111, 216, 242, 255

- verre sodocalcique, 48, 60, 70, 102, 112, 118, 122, 125, 138, 140, 174, 179, 332, 369, 371, 374, 376, 378, 410, 415
- verres bioactifs, 186
- verres fluorés, 184
- verres lunaires, 351
- verres métalliques, 188
- verres naturels, 23, 347
- verres photochromiques, 108
- Viscoélasticité, 60, 364
- Viscosité, 4, 7, 22, 13, 60, 62, 63, 65, 85, 139, 330, 332, 339, 340
- viscosité non-newtonienne, 390
- vitrage, 36, 38, 80, 82, 97, 105, 108, 109, 116, 246, 247, 256
- vitrage feuilleté, 80, 254
- vittrification, 170
- vittrification des déchets, 38
- vitrocéramiques, 182

**Z**

- zircone, 181, 213
- zone grenue, 89
- zone miroir, 89



## **Endommagements et rupture des matériaux**

*D. François*

Cet ouvrage traite de l'endommagement des matériaux sous de nouveaux angles comme l'ordre et le désordre, la demande industrielle ou l'incidence des connaissances concernant les endommagements sur la maintenance. Un nouveau traitement de cette problématique hautement stratégique au plan industriel, économique et scientifique.

· 2004  
· 2-86883-714-X  
· 250 pages · 39 €



## **Matériaux micro et mésoporeux**

**Caractérisation**

*Groupe français des Zéolithes*

*F. Thibault-Starzyk, coord.*

Cet ouvrage complet est consacré aux méthodes de caractérisation des matériaux microporeux : il permet une mise à niveau des connaissances sur la base des développements récents de ce secteur et propose également de découvrir la richesse de ce nouvel univers, de plus en plus présent dans l'industrie et la vie quotidienne.

· 2004  
· 2-86883-713-1  
· 304 pages · 42 €