

2.1. 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.

2.2. Définition

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. 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, 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.

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. La figure 2.1 présente les phénomènes thermiques qu'on peut observer lorsqu'on élève régulièrement la température des 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 . 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 : « Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse. »

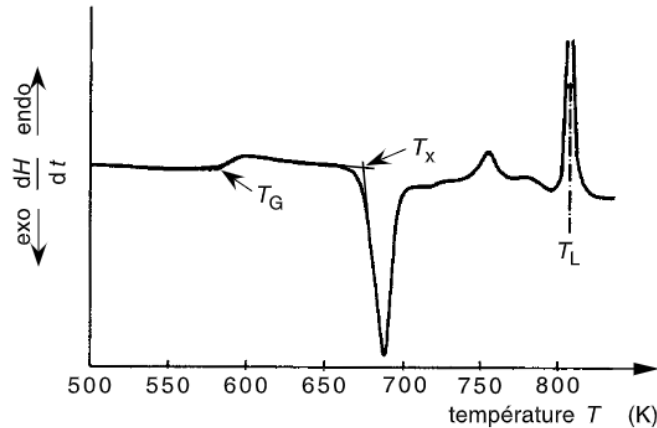


Fig. 2.1. Thermogramme du verre métallique Pd40 Ni10 Cu30 P20 chauffé à 40 K.min⁻¹ ;

2.3. Genèse de l'état vitreux

Le précurseur du verre est normalement un liquide surfondu. C'est-à-dire un liquide refroidi à une température bien en dessous de sa température du liquidus sans formation de cristaux. L'absence de cristallisation est favorisée par trois facteurs : une certaine viscosité, un refroidissement rapide et une absence de points de nucléation.

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 .

2.4. La transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure 2.2 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_F pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de T_F se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_F . 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 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.

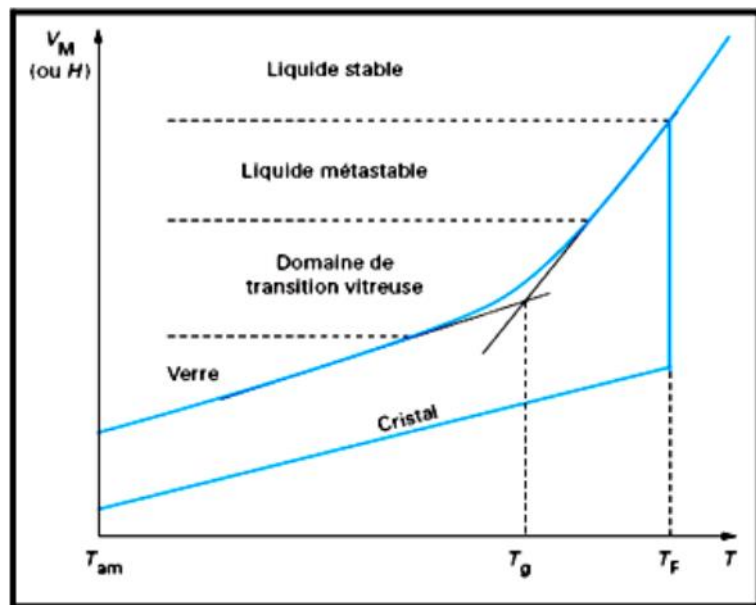


Fig.2.2. Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température

T au cours d'un refroidissement d'un liquide

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 » (Figure. 2.3).

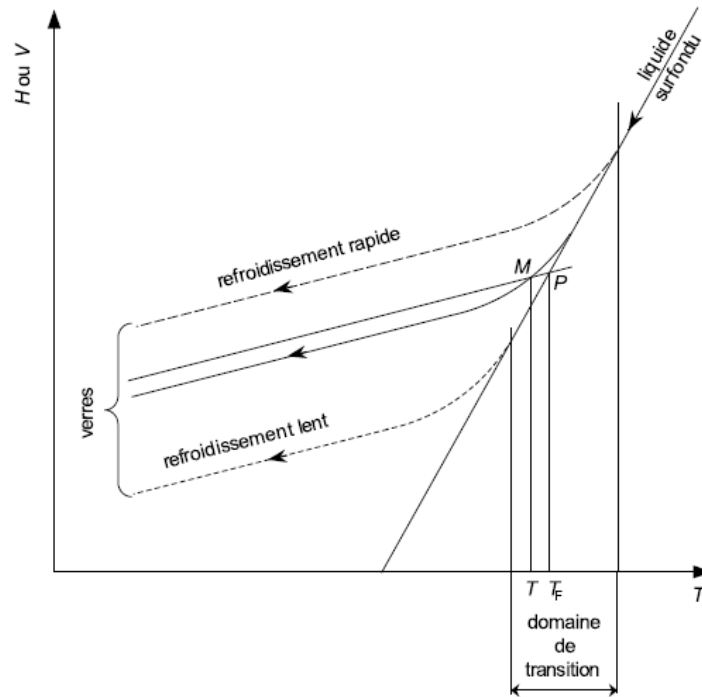


Fig.2.3. Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive T_f d'un verre.

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, 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 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. 2.3). 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.

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 tableau 2.1 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.

Composition	Liaison	T_F (K)	T_G (K)
SiO ₂	Covalentes	1996	1473
GeO ₂	Covalentes	1386	900
B ₂ O ₃	Covalentes	723	521
BeF ₂	Ioniques	1076	580
ZnCl ₂	Ioniques	591	375
Au ₈₀ Si ₂₀	Métalliques	636	290
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	Métalliques	804	572
Se	Polymériques	491	303
Polypropylène	Polymériques	449	259
Polyéthylène	Polymériques	483	163
Glycérol	Van der Walls	291	178
Éthanol	Van der Walls	156	93
Eau	Van der Walls	273	140

Tableau 2.1. Les températures de transition vitreuse de quelques verres.

2.5. Formation de verre et condition de vitrification

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation ou la non formation des verres. On peut les ranger en deux classes : les unes partent de considérations structurales : géométrie des entités constituant le verre, forces de liaisons etc., les autres sont fondées sur des conditions cinétiques générales, qui négligent en première approche la structure.

Historiquement, les approches structurales ont été les premières à être développées et ont donné naissance aux divers « critères de vitrification ».

2.5.1. Modèle de Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt a présenté une théorie de formation de verre pour un système en général A_2O_3 basé sur l'observation empirique que ces verres les plus aisément formés quand le rapport du rayon cation-oxygène était entre 0.2 et 0.4. Puisque les valeurs dans cette gamme tendent à produire des cations entourés par des atomes d'oxygène dans un arrangement tétraédrique, Goldschmidt a supposé que cette structure atomique était la plus favorable pour la formation de verre.

Cependant, cette théorie s'est plus tard avérée inachevée, avec une variété de systèmes insuffisamment expliqués par elle.

2.5.2. Modèle de réseau aléatoire continu

Un examen plus complet des différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde BeO par exemple qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier. Zachariasen a repris le problème et, par un raisonnement empirique, a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière.

Son analyse était fondée sur les considérations suivantes :

- Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblable.
- Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance).

On pourrait assimiler le réseau du verre à une molécule unique ou un système à maille élémentaire géante. Le désordre du réseau introduirait une distribution des forces de liaison ; leur rupture progressive au chauffage expliquerait de plus un contenu énergétique supérieur à celui du cristal. La structure peut être analysée en termes de polyèdres de coordination des cations entourés d'un nombre variable d'oxygènes.

Zachariasen a cherché la manière dont doivent être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal.

Dans le cas de différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite...etc.), le réseau est bâti à l'aide de tétraèdres SiO_4 joints par les sommets ; dans le cas de la silice vitreuse, le réseau sera bâti à l'aide des mêmes unités SiO_4 jointes par les sommets mais l'orientation mutuelle des tétraèdres consécutifs doit être variable.

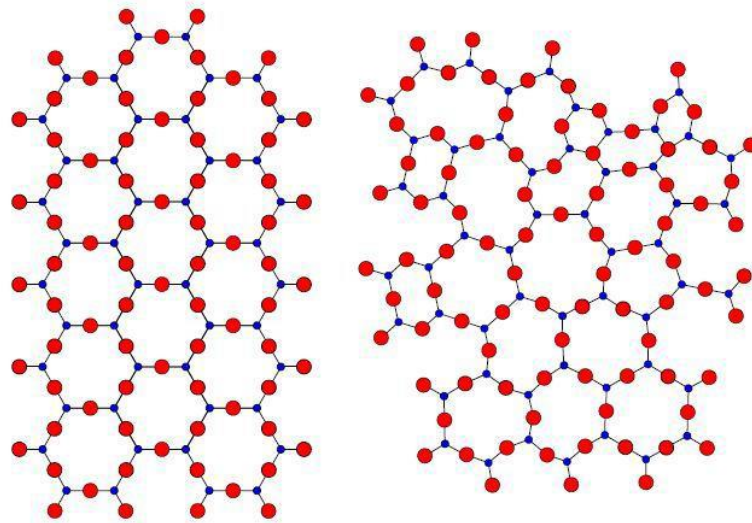


Fig.2.4. Représentation bidimensionnelle a) d'un composant A_2O_3 b) la structure amorphe de la même substance

Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble de règles suivantes :

- Le nombre d'oxygènes entourant un cation doit être petit (3 ou 4)
- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations.
- Les polyèdres de coordination peuvent avoir des sommets communs mais ni arête ni face commune.
- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

Zachariasen a ensuite passé en revue les possibilités de vitrification suivant la stœchiométrie de l'oxyde. Les oxydes de formule A_2O ou AO ne peuvent satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres.

Les règles 2, 3 et 4 sont satisfaites :

- Dans les oxydes A_2O_3 lorsque les oxygènes forment des triangles autour des atomes A.
- Pour les oxydes AO_2 et A_2O_5 les oxygènes forment des tétraèdres.
- Pour les oxydes AO_3 , A_2O_7 lorsqu'ils forment si les oxygènes forment des octaèdres.

Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfont aux conditions de règle 1 qu'il a rendue plus spécifique.

Il a abordé ensuite le problème de la formation d'un verre d'oxydes plus complexe obtenu en ajoutant aux oxydes du type précédent plusieurs autres oxydes alcalins M_2O , alcalinoterreux MO ,

etc. Il a modifié légèrement les règles précédentes pour les oxydes simples ; pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faut :

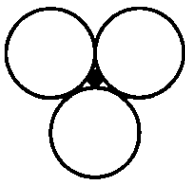
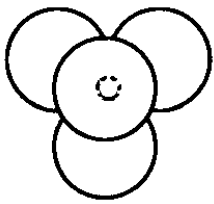
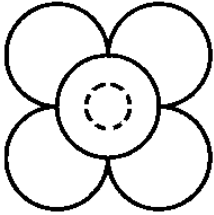
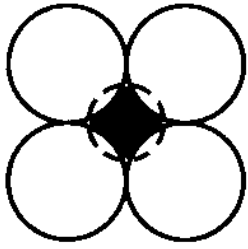
- Que l'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- Que ces tétraèdres ou ces triangles n'aient de commun que les sommets.
- Que certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations M.

2.6. 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 2.2 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

$$r_{O^{2-}} = 1.40 \times 10^{-10} m$$

	Triangle		Tétraèdre		Octaèdre		Hexaèdre	
								
Coordinence	3		4		6		8	
Min $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$ max	0,15	0,225	0,225	0,414	0,414	0,732	0,732	1,37
Min $r_{cation}(A)$ max (anion= O ²⁻)	0,21	0,315	0,315	0,58	0,58	1,03	1,03	1,93
Rayon des cations (A)	B ³⁺ 0,25		P ⁵⁺ 0,31	Si ⁴⁺ 0,40	P ³⁺ 0,58	As ³⁺ 0,72	Cd ²⁺ 1,03	
			Be ²⁺ 0,41	As ⁵⁺ 0,47	Sb ⁵⁺ 0,74	Ca ²⁺ 1,14	Na ⁺ 1,16	
				Ti ⁴⁺ 0,47		Sr ²⁺ 1,32		

		Al ³⁺	0.53	Nb ⁵⁺	0.78	Pb ²⁺	1.33
		Ge ⁴⁺	0.53	V ³⁺	0.78	Ba ²⁺	1.49
				Mg ²⁺	0.86	K ⁺	1.52
				Zr ⁴⁺	0.86	Rb ⁺	1.66
				Zn ²⁺	0.88	Cs ⁺	1.81
				Li ⁺	0.90		
				Sb ³⁺	0.90		

Tableau 2.2. Topologie des ions dans un verre d'oxyde

Au bas du tableau 2.2, 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 : B₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, As₂O₅. Les cations Al³⁺ et Be²⁺, qui respectent pour le tétraèdre la condition stérique, n'ont toutefois pas les charges suffisantes pour créer un polyèdre stable avec les quatre oxygènes.

2.7. Composition du verre

La quasi-totalité des verres minéraux sont essentiellement des verres d'oxydes qui diffèrent selon leurs compositions, leurs propriétés et leurs applications. Les différentes compositions du verre se comptent aujourd'hui par milliers.

La grande majorité des verres sont fabriqués à partir de la SiO₂. Dans des conditions normales de refroidissement, la silice ne cristallise pas mais forme un solide amorphe.

En général, les verres sont composés d'un mélange d'oxydes formateurs, modificateurs et de constituants secondaires avec différents pourcentages en masse de constituants.

2.7.1. Oxydes formateurs

Les premiers travaux qui ont eu du succès pour classer les matériaux en formateurs de verre et non formateurs ont été publiés par Zachariasen en 1932. Il a suggéré que seuls cinq oxydes peuvent former des verres tels que : SiO₂, GeO₂, B₂O₃, As₂O₃ et le P₂O₅. Chacun de ces cinq oxydes peut former seul un verre, comme il peut donner du verre avec un autre ou plusieurs autres oxydes, qui ne sont pas eux-mêmes des formateurs de verre.

L'oxyde de silicium SiO₂ est le meilleur oxyde formateur dans l'industrie verrière car il se trouve abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz). Les sables utilisés dans l'industrie verrière contiennent plus de 99% de SiO₂ avec un taux d'impuretés inférieur à 0,2%.

Les entités structurales sont des motifs (exemple, SiO_4) relativement réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. Dans un verre existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.

La figure 2.4 peut, selon Zachariasen, être considérée comme une représentation plane du réseau d'un verre comme SiO_2 , à condition d'imaginer que le quatrième oxygène qui complète chacun des tétraèdres SiO_4 , est situé au-dessus ou au-dessous du plan de la figure.

2.7.2. Oxydes modificateurs

Les verres fait d'oxydes formateurs seuls trouvent peu d'applications sauf en ce qui concerne la silice vitreuse. La vaste majorité des verres utilisés est obtenue par l'incorporation d'autres composants dans la matrice d'un formateur de réseau. La silice vitreuse est un excellent verre. Le problème vient de son élaboration à cause de la forte viscosité et des températures nécessaires. La température de fusion de la cristobalite est 1723°C et à cette température la viscosité est encore de 3.10^6 poises. En outre, à cette température, le liquide est très visqueux 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.

a. Les fondants (oxydes alcalins)

L'introduction de Na_2O dans le réseau de SiO_2 a deux effets remarquables :

D'abord, en apportant un oxygène supplémentaire, chaque molécule Na_2O , provoque la coupure d'une chaîne —O—Si—O—Si—O— et la formation de deux groupements —O—Si—O— (Fig.2.5). 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. La figure 2.6 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. Cette réduction de la viscosité facilite grandement l'élaboration.

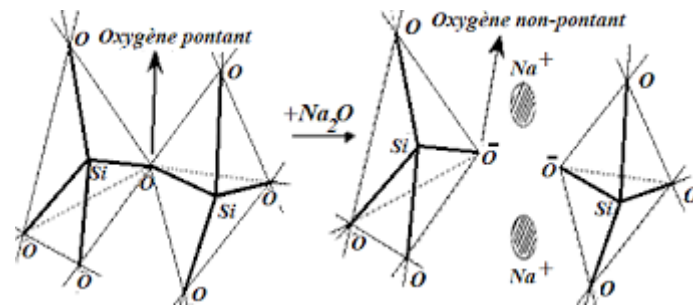


Fig.2.5. Rupture d'une liaison Si—O par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice.

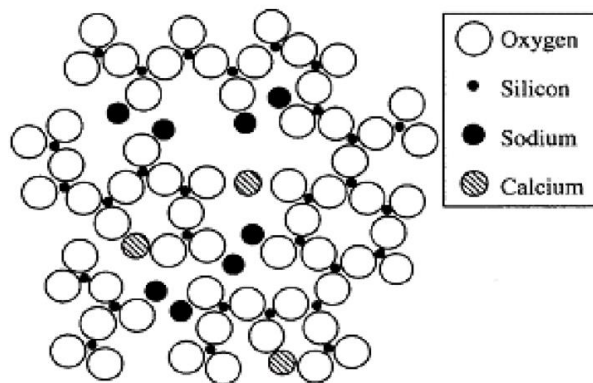


Fig. 2.6. Représentation plane de la structure d'un verre de silicate alcalin.

En second lieu, les oxydes alcalins comme Na_2O 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.

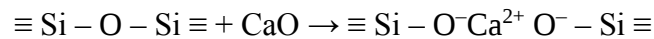
Exemple d'oxydes alcalins

- L'oxyde de sodium (la soude Na_2O) abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation. Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du façonnage.
- L'oxyde de potassium (K_2O), introduit sous forme de nitrate de potassium KNO_3 , abaisse le point de fusion et augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais il diminue sa résistance chimique. Il est utilisé pour le verre soufflé car il augmente le temps de travail lors du façonnage.

b. Les stabilisants (oxydes alcalino-terreux) :

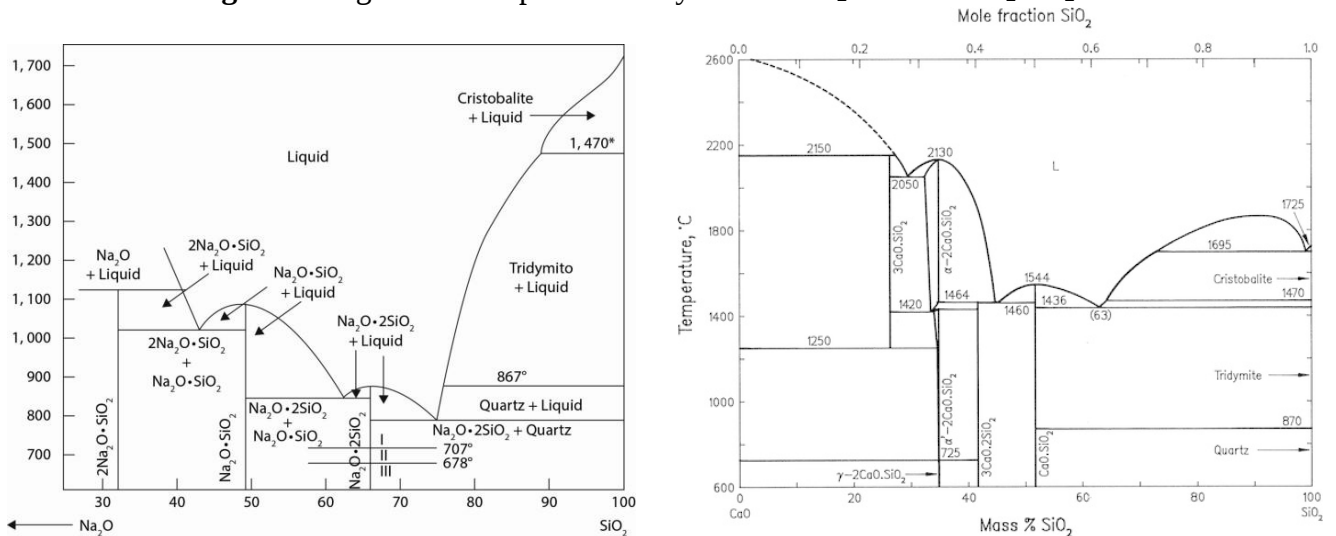
Chapitre 02 : Les verres

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 comme celle d'un oxyde alcalin :



La présence de 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 Ca^{2+} . D'autre part l'effet des alcalino-terreux sur la température du liquidus est bien moindre que celle des alcalins. La figure 2.7 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 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.

Fig. 2.7. Diagrammes de phases des systèmes $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.



2.7.3. Oxydes intermédiaires

Dietzel 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.

Chapitre 02 : Les verres

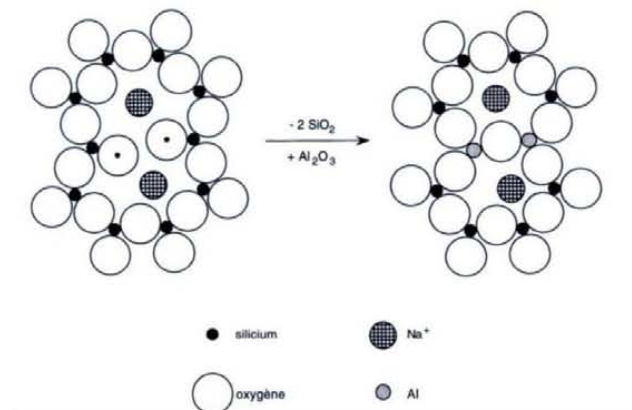
Lorsqu'on utilise pour les rayons cationiques les valeurs du tableau 2.2, on parvient à établir une échelle fondée sur les valeurs de A (Tab. 2.3). Les cations des oxydes formateurs correspondent à $A > 1,0$. Les oxydes modificateurs sont ceux pour lesquels $A < 0,35$. Entre les formateurs et les modificateurs, 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.

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 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. 2.8). Chaque Al_2O_3 introduit fait disparaître la paire d'oxygènes non-pontants qui était associée aux deux ions sodium.

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	0.86	0.385	
Ca	2	1.14	0.310	

Pb	2	1.33	0.268	Ions modificateurs
Li	1	0.90	0.189	
Na	1	1.16	0.153	
K	1	1.52	0.117	

Tableau 2.3. Intensité de champ de divers cations.**Fig.2.8.** Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre de silicate

B_2O_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 B_2O_3 , formé par les trois liaisons du bore, est beaucoup moins rigide que le réseau tridimensionnel de SiO_2 fondé sur les quatre liaisons du silicium. Ainsi, l'introduction d'une petite quantité de B_2O_3 dans le réseau de silice rend la fonte plus liquide comme le ferait un ajout de Na_2O mais avec l'avantage que le verre obtenu est moins attaqué par l'eau que le verre de silicate alcalin.

Si, dans un silicate alcalin on ajoute B_2O_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 partie s'associe à un alcalin et se place en coordinence 4 comme le fait l'aluminium (Fig. 2.8). Expérimentalement, on observe que l'ajout de B_2O_3 dans un silicate alcalin tend plutôt à accroître la viscosité à basse température mais à la réduire à haute température.

2.8. Classification de verre

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 (Tableau. 2.4).

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	SiO ₂ , CaO, Na ₂ O	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, B ₂ O ₃	Fibres de renforcement
Verre au plomb	SiO ₂ , PbO, K ₂ O	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	SiO ₂	Fibres optiques
Zircone	SiO ₂ , ZrO ₂ , Na ₂ O	Renforcement du ciment
Bioverres	Na ₂ O, CaO, SiO ₂ , P ₂ O ₅	Médicales
Verres fluorés	ZrF ₄ combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , 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

Tableau 2.4. Les différentes catégories de verres industriels.

2.8.1. Verres naturels

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein.

2.8.2. Verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tels que : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

2.8.3. Verre de silice

Les verres de silice sont le plus important des verres. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée ($1750\text{-}2000^\circ\text{C}$), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis il est totalement opaque à partir de 5.10^{-6} m . Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7}\text{ (K}^{-1}\text{)}$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes,...

2.8.4. Verre sodocalcique

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70% mol de SiO_2 , 20% mol de Na_2O et de 10 (% mol.) de CaO . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électriques et en bouteillerie).

2.8.5. Verres de borates

Les verres de borates sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre dans la composition de nombreux verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates.

Chapitre 02 : Les verres

Les boro-aluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechniques.

La famille de borosilicate du système $80 \text{ SiO}_2\text{-}15 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}5 \text{ Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de 3.10^{-6}K^{-1}) et leur bonne résistance chimique.

2.8.6. Verres de phosphates

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres de phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que Er^{3+} .

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). Cependant, les verres phosphatés s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour pallier à cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verres phosphatés ont été développés tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

2.8.7. Verres de Germinâtes

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières.

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optique pour la télécommunication à longue distance.

2.8.8. Verres d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes : PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractions plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux

2.8.9. Verres de Chalcogénures

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

2.8.10. Verres d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composés essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_2 , ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique.

2.8.11. Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F^- très voisin de l'ion O^{2-} ($R_{\text{F}^-} = 1,285$; $R_{\text{O}^{2-}} = 1,35$). Les verres de BeF_3 et les fluorobérylates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$ ont été proposés.

La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu\text{m}$ dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commercial :

Le ZBLAN: $53\text{ ZrF}_4 + 20\text{ BaF}_2 + 4\text{ LaF}_3 + 3\text{ AlF}_3 + 20\text{ NaF}$

le ZBLA: $57\text{ ZrF}_4 + 36\text{ BaF}_2 + 4\text{ LaF}_3 + 3\text{ AlF}_3$.

Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique ($200\text{-}10000\text{ nm}$).

2.8.12. Verres Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui

conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de $2\mu\text{m}$. En revanche, ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

2.8.13. Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrit en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales :

a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) Alliage métal-métal : On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion. C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.