

Master I

« *Valorisation des Ressources Minérales* »



Verre &



Céramiques

UED 1.1

Nombre de crédits: 1 coefficient: 1

Dr H. BOUTEFNOUCHET

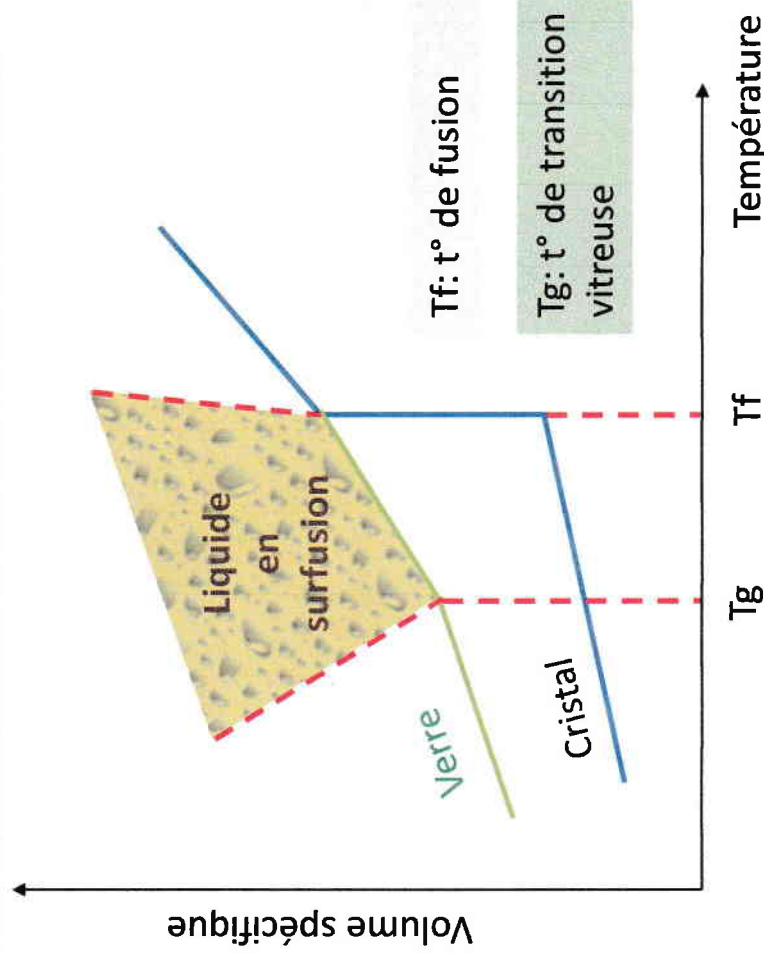
Les Verres

Définition

Les verres sont des solides amorphes. Lors du refroidissement du verre à partir de l'état liquide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et par conséquent, la viscosité du verre augmente jusqu'à sa solidification. Le verre ainsi solidifié conserve sa structure de l'état liquide.

La figure ci-contre illustre schématiquement les changements de volume accompagnant le refroidissement d'un verre.

Changement du volume en fonction du refroidissement d'un verre et d'un cristal



Matières premières entrant dans la composition des verres

- ✚ La matière de base dans la fabrication du verre est la silice SiO_2 que l'on trouve dans le sable. Elle entre dans la composition de tous types de verre.
- ✚ Le verre peut aussi contenir d'autres composants tels que :
 - Les oxydes formateurs → forment le squelette du verre
 - Les oxydes modificateurs :
 - Les fondants → abaissent la t° de fusion des oxydes formateurs
 - Les stabilisants → modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant.

Les oxydes formateurs (Les vitrifiants)

La silice (SiO_2): Composant principal du verre qui représente environ 70% de la masse. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est $\sim 1730\text{ }^\circ\text{C}$.

Elle entre dans la fabrication sous forme de sable.

L'anhydride borique (B_2O_3): Diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques.

Son point de fusion est $2300\text{ }^\circ\text{C}$.

Utilisé en laboratoire (Pyrex).

L'anhydride de phosphore (P_2O_5): Employé dans le domaine de l'Optique.

Les oxydes Modificateurs

Les fondants

En ajoutant un **fondant** à la composition d'un verre, on abaisse la température à $\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (contre $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la silice pure, d'où économie d'énergie). En outre on facilite les possibilités de travail du verre.

L'oxyde de sodium (Na_2O) : Utilisé autrefois sous forme de natron : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

L'oxyde de potassium (K_2O) : Utilisé autrefois sous forme de cendres de plantes terrestres comme la fougère ; aujourd'hui, on utilise du salpêtre (KNO_3).

L'oxyde de magnésium (MgO) : Il est utilisé sous forme de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Un même verre peut associer plusieurs fondants : soude et chaux (verre sodo- calcique), soude et plomb (cristal).

Les oxydes Modificateurs

Les stabilisants

L'introduction d'un oxyde alcalin (fondant) provoque la rupture d'une liaison Si – O qui a pour effet de fragiliser le réseau et d'augmenter la solubilité à l'eau. Les stabilisants augmentent la résistance mécanique du verre, sa dureté et sa brillance et diminuent sa solubilité. Par contre, ils rendent le verre plus difficile à travailler et freinent les mouvements des fondants.

L'oxyde de calcium (CaO)

L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de fer (Fe₂O₃) : Stabilisant et colorant

L'oxyde de plomb (PbO) : Entre dans la fabrication du Cristal

Les Colorants

Les verres sont le plus souvent teintés dans la masse ; cela signifie que l'on ajoute des oxydes métalliques pendant la fusion. Ils entrent en très faible proportion du mélange.



Teintes industrielles courantes du verre

Verre ou Blue : Oxyde de fer (FeO)

Verre foncé ou noir : Chromium

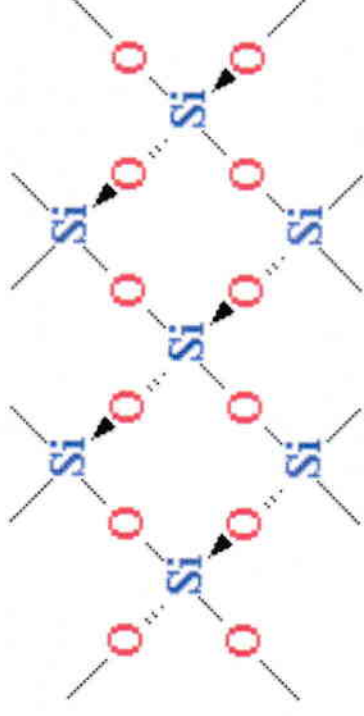
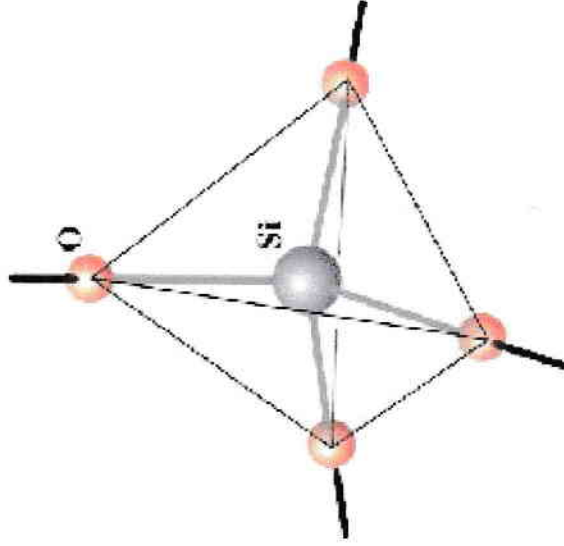
Turquoise: Oxyde de cuivre

Ambre et marron: système Fe-S

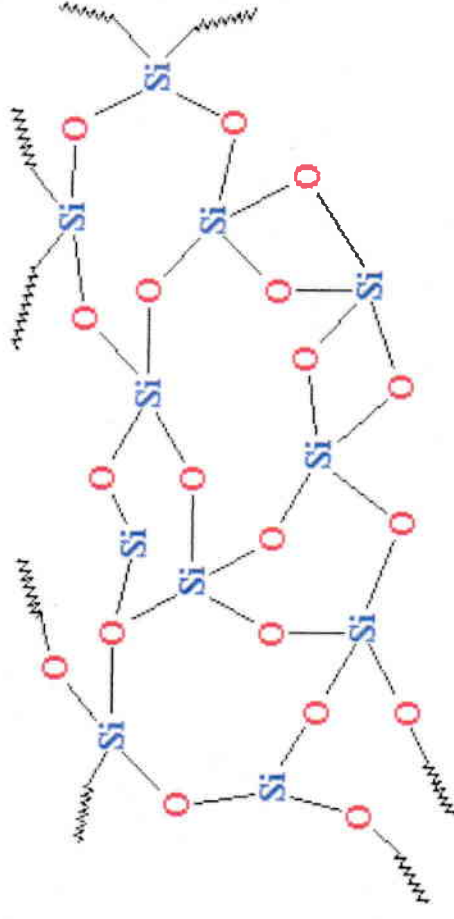
Rose: Sélénium

Structure

Le constituant de base est la silice, issue du sable ou du quartz. La structure se présente sous forme de tétraèdre SiO_4 qui s'enchainent les uns aux autres par leurs sommets pour donner SiO_2

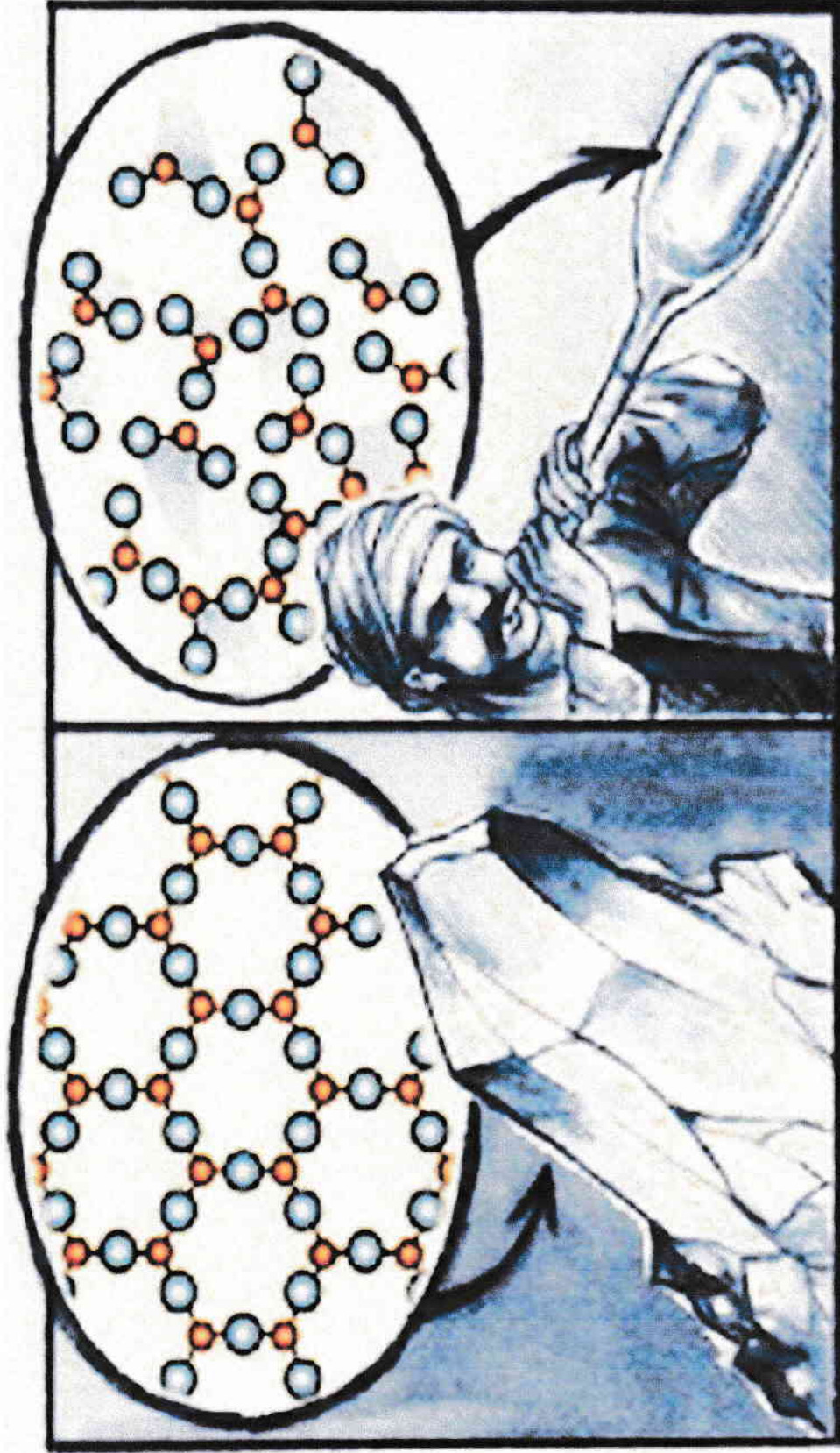


SiO_2 dans sa forme cristalline « quartz »



Source: <http://vdsciences.e-monsite.com/pages/sciences-agronomiques-de-base/geologie-pour-l-agronomie/geologie-2.html>

Forme amorphe de SiO_2



Source: <https://www.pourlascience.fr/sr/idees-physique/quand-le-verre-secoule-2729.php>

Températures caractéristiques du verre (relation avec sa mise en œuvre)

Température de fusion ($\eta \sim 10 \text{ Pa.s}$)

Au-delà de cette t° , le verre est liquide et peut être affiné.

Température de mise en forme ($10^3 < \eta < 10^4 \text{ Pa.s}$)

Par étirage, soufflage, etc.

Température de ramollissement ($\eta \sim 10^7 \text{ Pa.s}$)

A cette t° , le verre s'écoule sous son propre poids

Température de recuit ($\eta \sim 10^{12} \text{ Pa.s}$)

A cette t° , le verre est libéré de ses contraintes internes

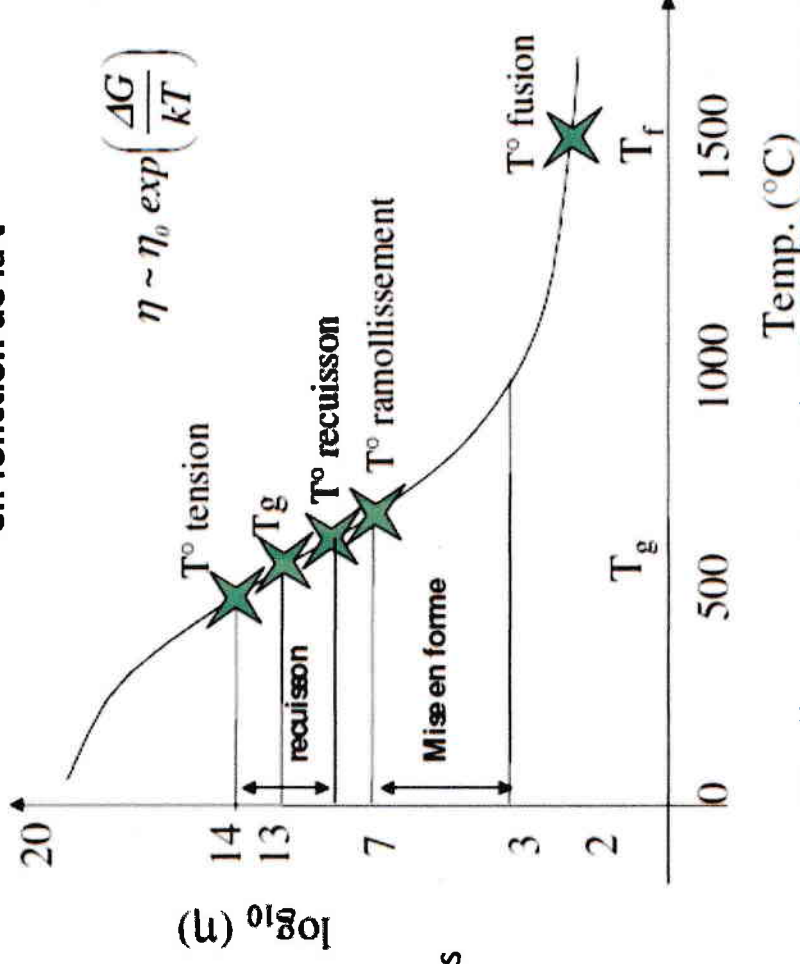
Température de tension ($\eta \sim 10^{13} \text{ Pa.s}$)

A partir de cette t° , le refroidissement du verre peut se faire sans crainte que des contraintes d'origine thermiques apparaissent.

La t° de transition vitreuse se situe entre les deux dernière températures.

Toutes ces températures varient selon la composition des verres

Variation de la viscosité d'un verre Sodo-calcique en fonction de la t°



Temp. ($^\circ\text{C}$)

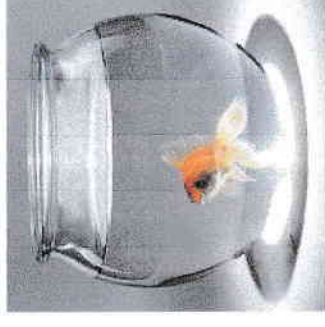
https://www.researchgate.net/publication/324537293_Etat_dart_des_verres_dopes_aux_ions_terres_rares_Application_Amplificateur_Optique/figures?lo=1

Les propriétés du verre

Propriétés Optiques

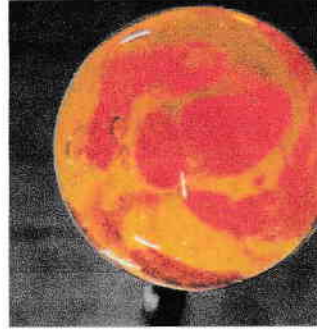
L'une des propriétés les plus importante du verre est sa **transparence** due à :

- ⌘ Sa structure amorphe
- ⌘ L'absence de défauts (porosité, etc.)



L'indice de réfraction « n » d'un verre ordinaire est de l'ordre de 1.5.

$$n = \frac{V_0}{V_m} = \frac{\text{la vitesse de la lumière dans le vide}}{\text{la vitesse de la lumière dans le matériau considéré}}$$



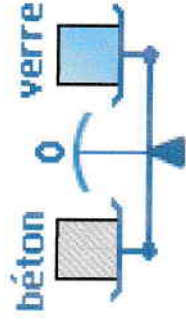
La coloration peut être obtenue par l'introduction d'ions métalliques ou de particules dispersées dans le verre.



Propriétés Physiques

Dureté

Le verre est très dur, cependant très fragile. Il ne peut être rayé que par les diamants et le carbure de W



Densité

La densité du verre est d'environ 2.5 (elle avoisine celle du béton)

Résistance à l'élasticité

La cassure du verre peut résulter d'un choc thermique ou suite à une flexion.



Cependant, sa résistance à la compression est très importante



Imperméabilité

Forte imperméabilité sauf pour certains liquides tels que le Kérosène

Propriétés Thermiques

Dilatation linéaire

Elle est exprimée par un coefficient « α » mesurant l'allongement par unité de longueur pour une variation de température de 1 °C.

Le coefficient de dilatation linéique de la silice est très faible ($\alpha = 5,5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), mais il augmente rapidement lorsqu'il y a addition de
Plus ce coefficient est faible, meilleure est la résistance du verre aux chocs thermiques.

Conductivité thermique

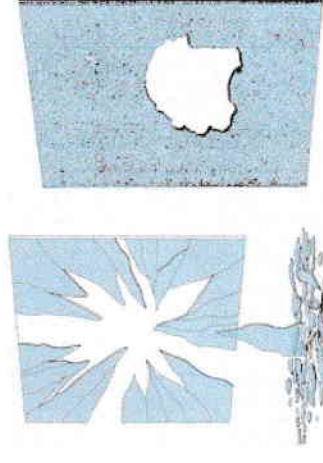
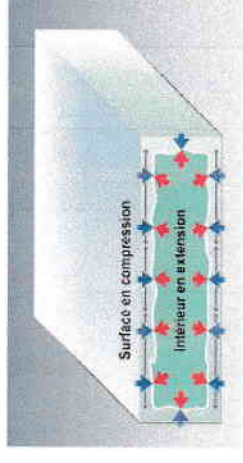
Le coefficient de conduction « λ » d'un matériau est la densité de flux de chaleur traversant celui-ci pour une différence de t° unité ou pour une épaisseur unité de ce matériau.
Pour le verre, $\lambda = 0.86 \text{ W/m K}$

Le verre est ininflammable et incombustible

Propriétés Mécaniques : Renforcement du verre

Trempe thermique

Se fait par un chauffage du verre jusqu'à une t° proche de son point de ramollissement suivi d'un refroidissement rapide (un jet d'air comprimé). Ainsi, la surface du verre en se figeant forme une couche solide « peau » alors que les couches internes « cœur » sont encore visqueuses. Se crée alors une distribution de contraintes: contraintes de compression maximales au niveau de la peau, des contraintes de traction au niveau du cœur. La rupture du verre sera sous forme de petits morceaux.



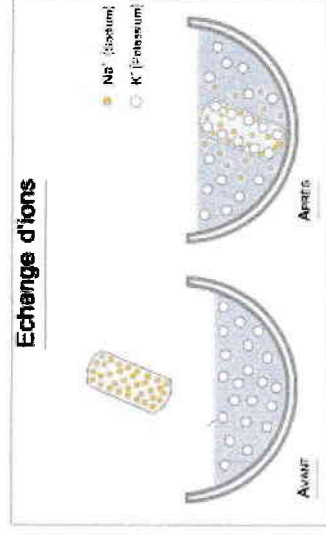
Trempe chimique

Se fait selon deux méthodes:

- Par immersion du verre dans un bain fondu contenant du Lithium à une $t^\circ > T_g$. Les ions Na^+ sont remplacés par des ions plus petits Li^+ .

Au refroidissement, la surface du verre est mise en compression.

- En remplaçant à une $t^\circ < T_g$, les ions Na^+ des ions plus gros K^+ . Ainsi, la surface se trouve directement en compression.



Technologie de fabrication

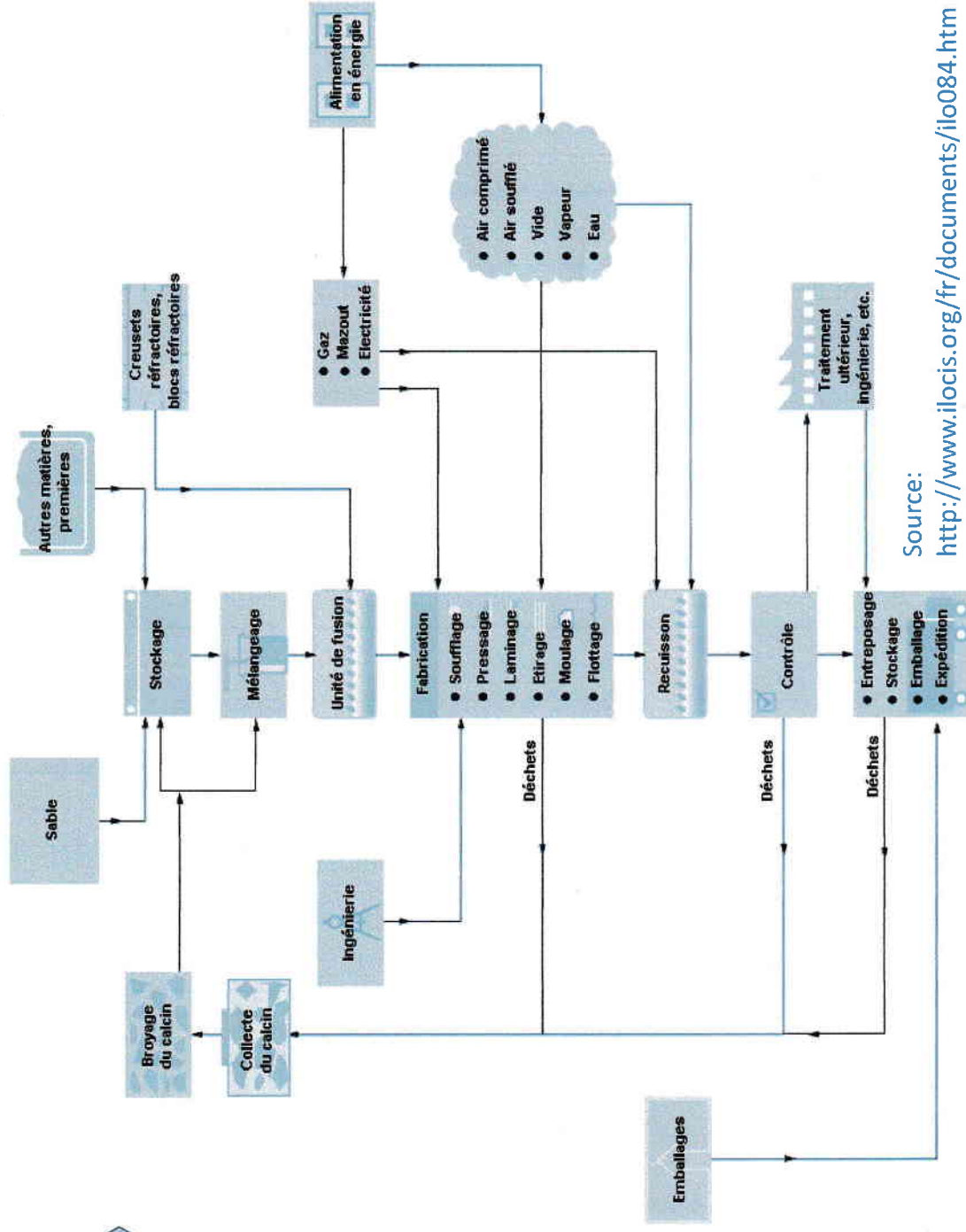
Plusieurs composants entrent dans la fabrication du verre. En effet les verres sont classés en fonction de leurs compositions et de leurs utilisations.

Les composants dominants sont obtenus à partir de matériaux comme le sable, la chaux, la dolomite, le carbonate de sodium, le borax, l'acide borique, les feldspaths, des composés du plomb et du baryum.

Ajoutés en petites quantités, les autres sont choisis parmi 15 à 20 matériaux, couramment qualifiés d'additifs. Ils confèrent au verre, lors de son élaboration, une fonction ou une qualité particulière, par exemple: sa couleur.

Les différentes étapes de la fabrication du verre sont montrées dans la figure suivante

Étapes de la fabrication du verre.



Source:

<http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo084.htm>

Les matières premières sont:

- d'abord pesées et mélangées,
- Puis elles seront amenées au four pour la fusion après adjonction de débris de verre, ou calcin, etc.

Dans le four, la fonte du verre comporte trois étapes:

Etape	T °C	Réaction	Résultats
La fusion	800 à 1400	Dégagement gazeux, bulles	Les matières premières sont fondues
L' Affinage	1450 à 1530	Augmentation de la fluidité + agent d'affinage = remontée des impuretés	Elimination des impuretés en surface, Homogénéité
La Braise	1530 à 1000	Baisse de la température	Viscosité adaptée au façonnage

Recuison du verre

Le refroidissement du verre, après son élaboration, ne se fait pas de manière uniforme; certaines parties restent chaudes pendant que d'autres refroidissent plus lentement.

A cet effet, les produits verriers, à l'exception des fibres de verre (page 25), ne peuvent être utilisés sans avoir subi l'étape de recuison. Cette dernière constitue une étape du cycle de refroidissement permettant de passer très lentement en dessous de la température de transition vitreuse de manière à éviter la formation de contraintes suite aux différences de températures.

La recuison a lieu dans « l'arche de recuison ». Elle comporte trois phases:

1. La t° descend suffisamment de manière à ce que le verre reste chaud (viscosité conservée) sans subir de déformation → disparition des contraintes.
2. La t° atteint les 400°C jusqu'à ce que le verre devient rigide → évitant ainsi la formation de nouvelles contraintes.
3. Simple refroidissement jusqu'à l'ambiante.

Types de verre et techniques de mise en forme

Les usages du verre sont très variés; cela dépend de sa composition, ses propriétés, sa technique de production et de mise en oeuvre

Verres plats

Trois technologies importantes de fabrication : l'étirage, le laminage et le verre flotté (float)

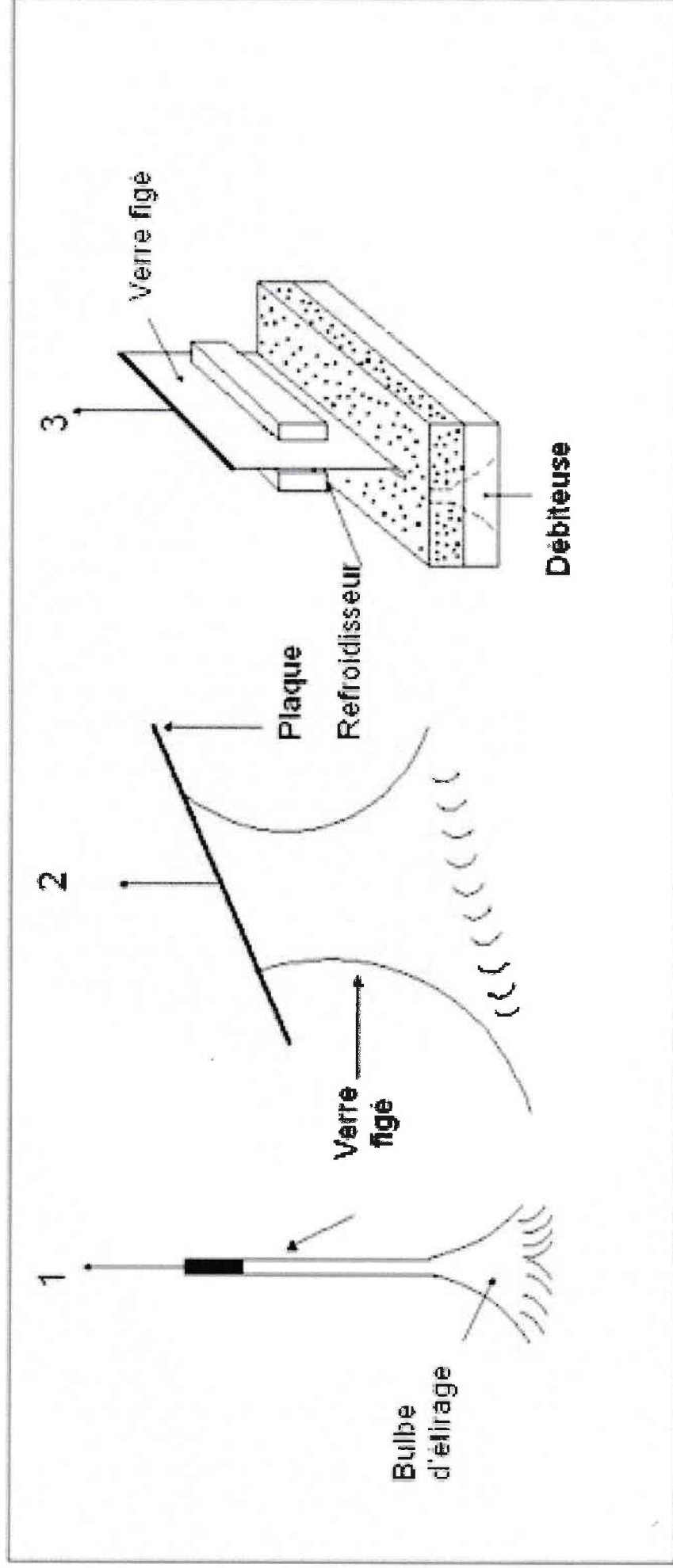
✂ **Étirage**

Est utilisé à partir d'un bain fondu pour obtenir des verres d'épaisseur très fine

✂ **Laminage**

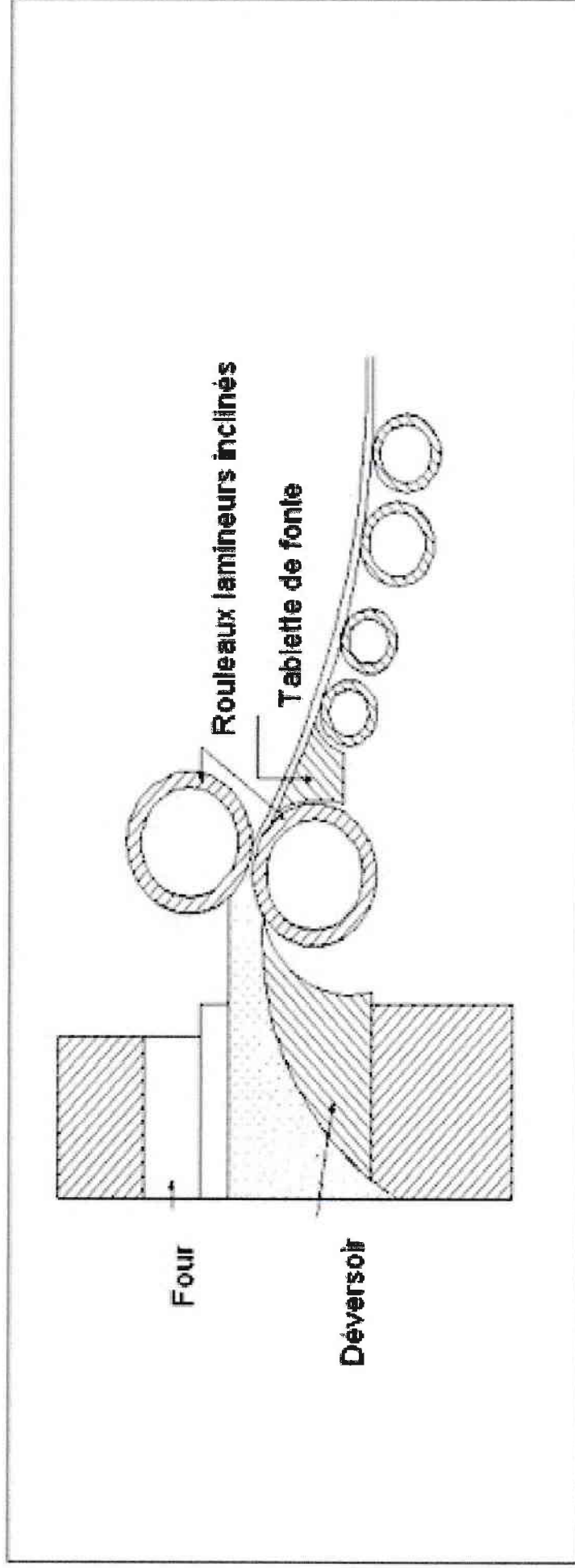
Le principe consiste à forcer le passage du verre s'écoulant du four entre des rouleaux métalliques refroidis qui le fige en un ruban continu. Le verre laminé peut être décoré à l'aide de motifs incrustés dans les rouleaux. On introduit parfois un treillis en fil de fer dans le verre fondu avant de le faire passer entre les rouleaux pour obtenir du « verre armé ».

Schéma du procédé d'étrépage



Source: <https://www.cercle-recyclage.asso.fr/55-cercle-national/publi/dossiers/materiaux/verre2007.html?start=10>

Schéma du procédé de laminage



Source: <https://www.cercle-recyclage.asso.fr/55-cercle-national/publi/dossiers/materiaux/verre2007.html?start=10>

‡ Flottage

date de mise au point en 1959, par la société PILKINGTON.

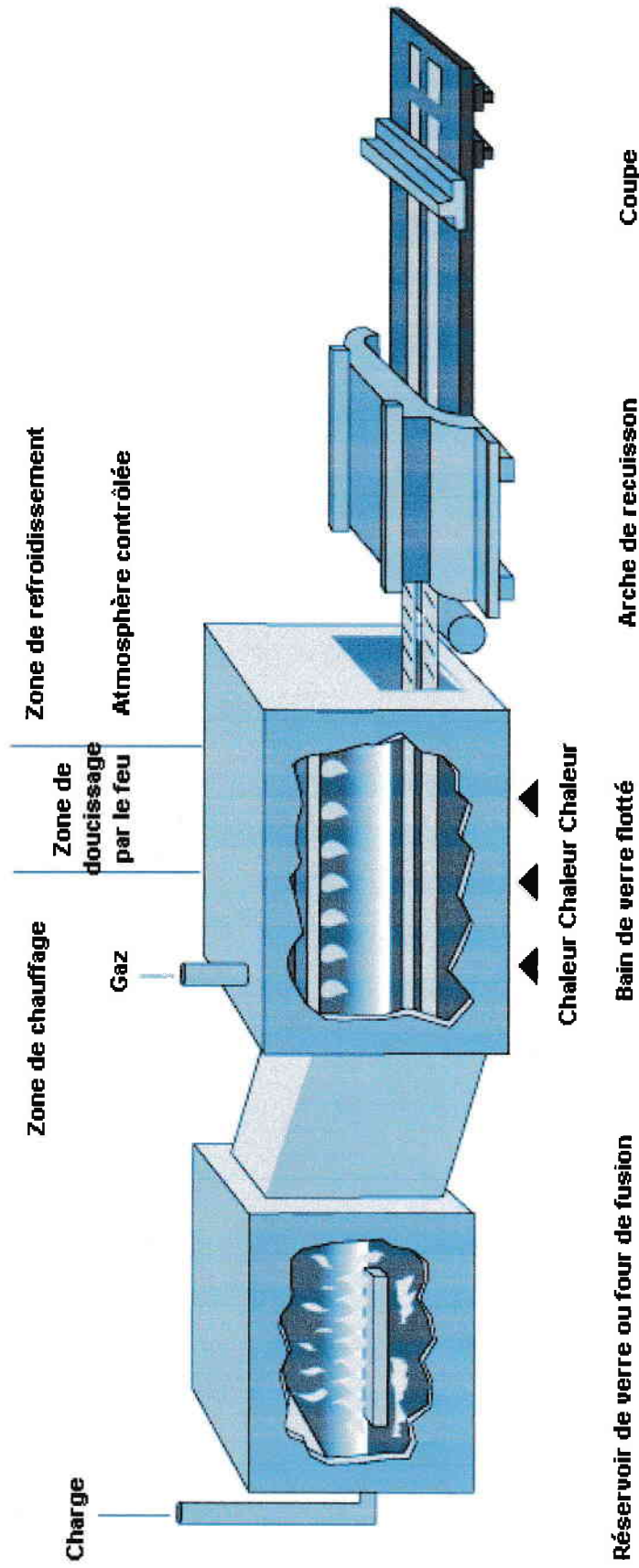
Dans ce procédé « float », le verre en fusion coule en atmosphère réductrice, à sa sortie du four, en un ruban continu sur un bain d'étain fondu (maintenu à une t° de 1050 °C). La densité du verre étant plus faible que celle de l'étain, il va donc flotter sur le métal liquide et va épouser sa surface parfaitement plane.

Lors de son passage, sur l'étain liquide, le verre se refroidit jusqu'à ce qu'il soit suffisamment dur pour passer entre les rouleaux de l'arche de recuisson sans que sa face intérieure soit marquée.

La surface du verre flotté présente l'aspect de surface polie et peut présenter des épaisseurs allant de 1 à 25 mm sur des largeurs pouvant atteindre les 3 mètres.

Le verre plat est à plus de 90 % élaboré par flottage

Schéma du procédé « float »



Réservoir de verre ou four de fusion
Source: d'après Tooley, 1974.

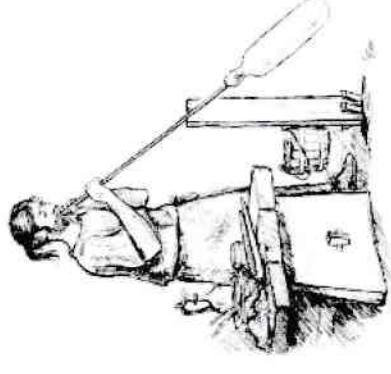
Source: <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo084.htm>

Verres Creux

Les verres creux sont utilisés pour fabriquer par soufflage :
Les bouteilles, bocaux, vases, tubes, ampoules, etc.

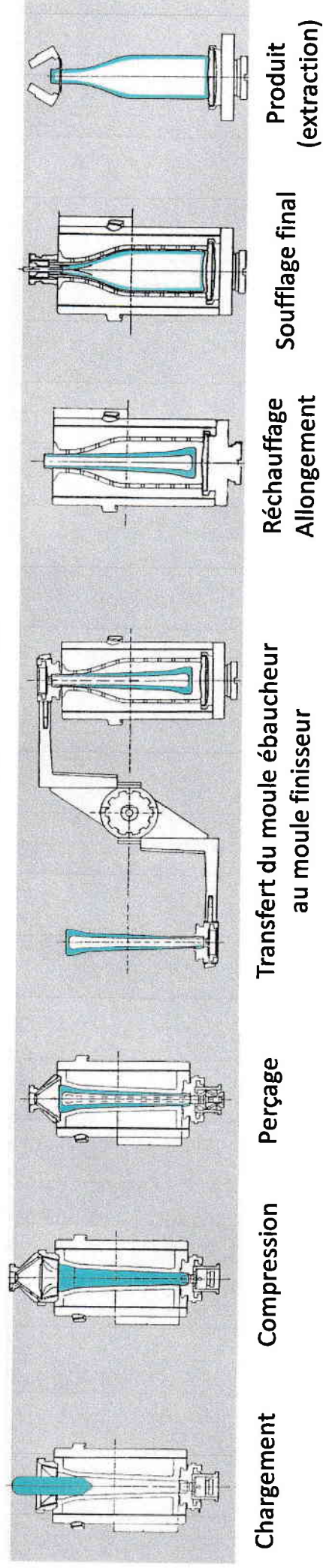
Pour la fabrication des bouteilles, Le verre fondu et maintenu à 1500 °C, est conduit aux machines de mise en forme via des canaux en matériau réfractaire jusqu'à la souffleuse, dans laquelle il est réparti par des distributeurs volumétriques.

On y rencontre 2 techniques: Soufflé-Soufflé et Pressé-Soufflé (figures en page 24)

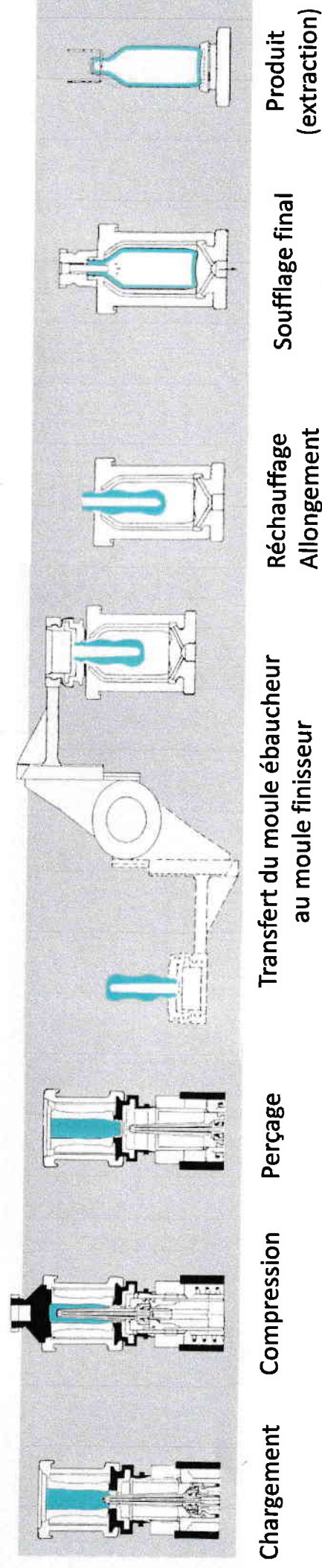


Le soufflage à la bouche, utilisé depuis plus de deux mille ans, consiste à souffler de l'air au sein d'une masse de verre chaud, afin de la développer selon la forme creuse désirée.

Procédé Soufflé-Soufflé



Procédé Pressé-Soufflé

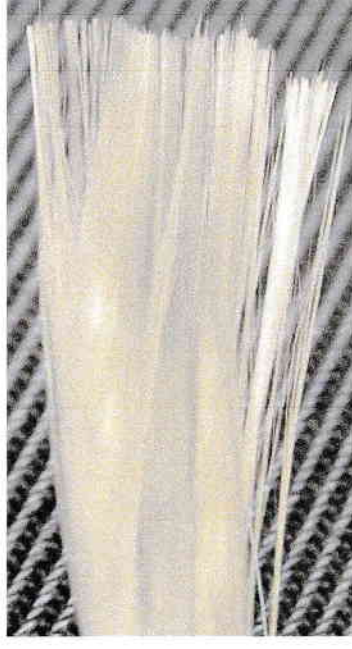


Source: <https://tpeleverre.wordpress.com/author/hickoryfilm3/>

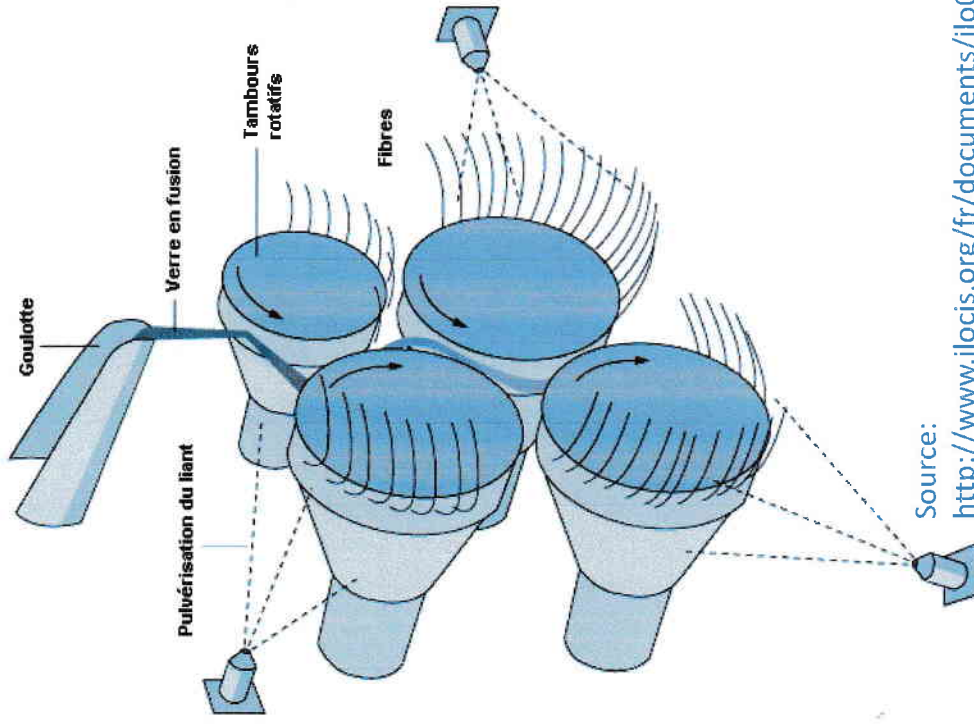
Fibres de verre

Les fibres de verre sont utilisées pour fabriquer:

- ✚ De la laine de verre (fibres discontinues) dont l'usage est spécifique à l'isolation, essentiellement thermique et acoustique, dans les bâtiments. La méthode d'obtention consiste à étirer le verre par entraînement des filets fluides de verre par des jets d'air ou de vapeur.
- ✚ Les fibres longues continues sont utilisées dans le renforcement des composites polymères (majoritairement thermodurcissables). La méthode d'obtention consiste à un étirage mécanique à grande vitesse déterminant le diamètre des fibres.



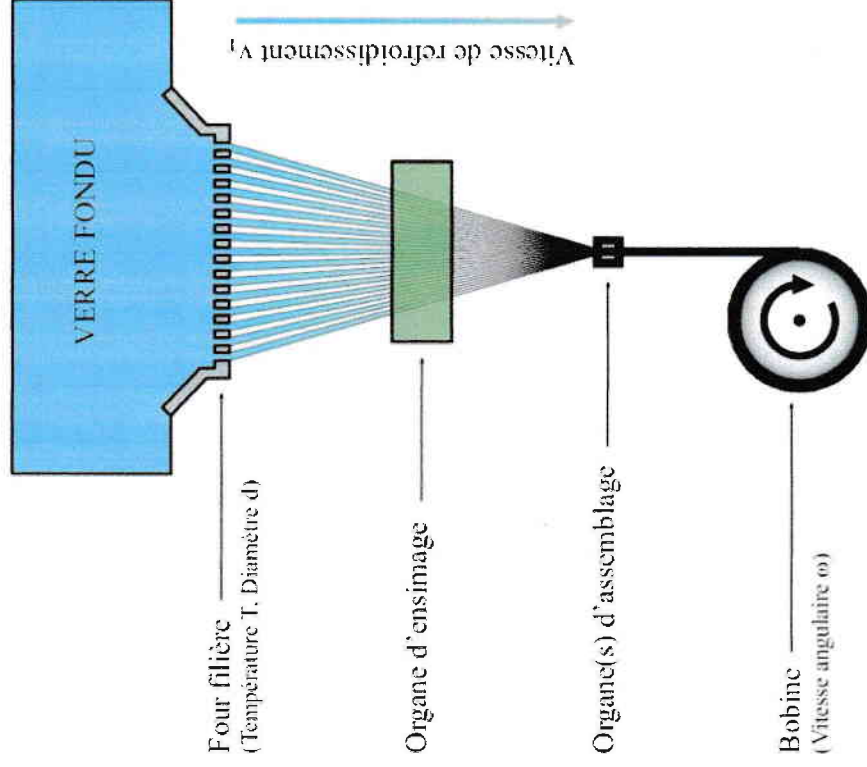
Fabrication de fibres de laine de verre



Source:

<http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo084.htm>

Filaments de verre sortant de la filière



Source:

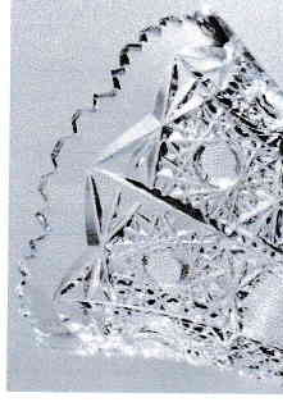
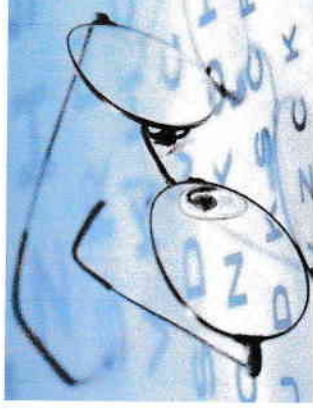
https://www.researchgate.net/publication/322753230_Modelisation_et_simulation_de_la_mise_en_forme_des_composites_preimpregnes_a_matrice_thermoplastiques_et_fibres_continues/figures

Verres techniques

Verres d'optique

Le verre d'optique doit être essentiellement un verre homogène (jusqu'à l'échelle microscopique) et parfaitement transparent. Leur fabrication exige adresse et nécessite plusieurs étapes. Les matières premières doivent être extrêmement pures.

Ces verres sont utilisés dans les lentilles des lunettes, microscopes, télescope, appareils photographiques etc.



Verres à base de Plomb

Le cristal est un verre à base de PbO (de 18 à 30% du mélange). Il est brillant, très limpide et possède un indice de réfraction de la lumière très élevé. Les verres à base de Pb peuvent être utilisés dans la conception des écrans protecteurs.

‡ Les vitrocéramiques

Contrairement aux verres et céramiques, les vitrocéramiques sont des matériaux très modernes dont la découverte fût en 1954. Ils sont caractérisés par la présence de cristaux submicrométriques dispersés dans la masse vitreuse et qui se forment localement et uniformément lorsqu'ils sont soumis à de très hautes températures. Ils possèdent la propriété de se contracter quand la t° augmente.

La fabrication d'une vitrocéramique nécessite l'introduction dans le verre de « nucléants » qui favorisent la cristallisation partielle de la phase vitreuse: la dévitrification.

Ces matériaux possèdent de remarquables propriétés d'ordre mécanique, chimique et de résistance aux chocs thermiques, et sont utilisés dans la fabrication de plaque de cuisson, têtes de fusées et des navettes spéciales.

Des exemples de systèmes à partir desquels on peut obtenir des vitrocéramiques : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$;

Des exemple de nucléants TiO_2 , ZrO_2 et Cr_2O_3 .