

chapitre.1 (verres)

Les matériaux non métalliques sont en générale :
Les verres, les Céramiques, les polymères.

On a 2 sortes de verres

- verres naturel
- verres synthétiques.

• Verres naturels :

Les substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient, lorsque la lave fondue (volcan) arrive à la surface terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi les roches éruptives qui contiennent les phases vitreuses, on peut citer, les obsidiennes qui sont des verres naturels ayant une composition voisine de celle des verres industriels courants.

• Verres synthétiques :

Ils existent plusieurs substances pouvant former des verres. Nous pouvons citer différents types de verres (verres d'oxydes, verres halogénés, verres fluorés ect ...)

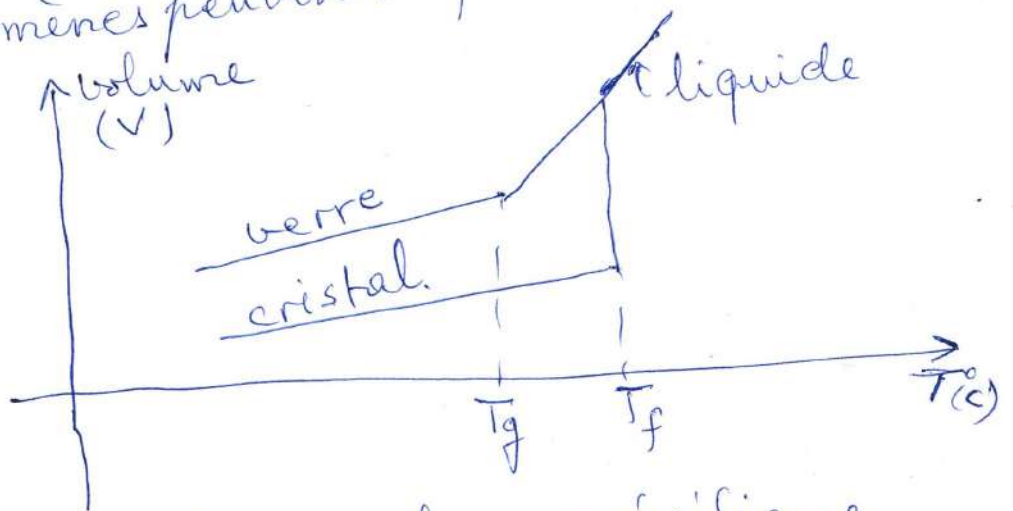
Définition :

On dit que le verre est un matériau solide, non cristallin, amorphe, fragile, transparent présente le phénomène de transition vitreuse.

En effet l'état vitreux est un état solide métastable qui présente un ordre à courte distance au niveau des liaisons interatomique (désordonné) ; au contraire pour les cristallins qui présentent un ordre à grande distance (atomes ordonnés).

Formation du verre :

Le verre est élaboré par refroidissement rapide et quand on atteint la température de solidification deux phénomènes peuvent se produire (voir figure) :



variation du volume spécifique en fonction de la température

- Par abaissement de la température jusqu'à T_f le liquide se cristallise (cristal)
- Si par abaissement de la température jusqu'à T_f le liquide ne cristallise pas, qu'à une température T_g et $T_g < T_f$, il passe à l'état surfondu (métastable), il résulte un figeage progressif par accroissement de la viscosité et diminution de la température jusqu'à la vitrification.

- Structure du verre :

La structure du verre est basée sur la cristallographie, la ~~ter~~ thermodynamique et la nature de liaison atomique.

liaison atomique

- modèle de Goldschmidt.

étude des cristaux, en calculant la valeur du rapport des rayons cationique et anionique

$$R_g = \frac{R_{\text{cations}}}{R_{\text{anions}}}$$

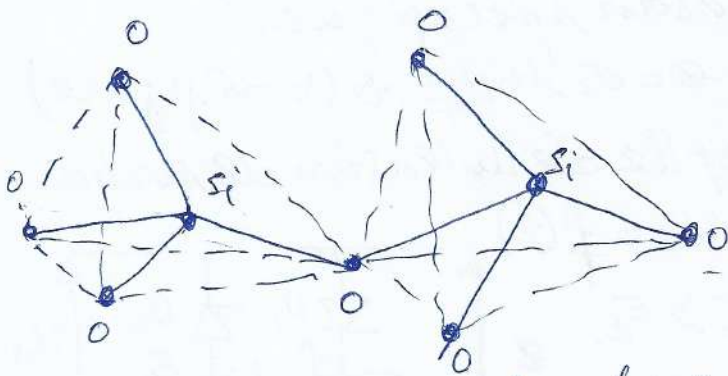
si $R_g > 0,30$: vitrification est difficile

si $R_g < 0,30$: vitrification est facile.

- Modèle de Zachariasen (par exemple oxyde de silice) SiO_2 .

possède 4 règles :

- Chaque atome d'oxygène est lié à deux cations
- Nombre d'atomes d'oxygènes autour de chaque cation est trois et plus.
- Les polyèdres sont liés les uns des autres par leurs sommets et non par les arêtes ou les faces.
- La formation du réseau tridimensionnelle impose qu'au moins 3 sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.



structure d'une molécule SiO_4
(forme tétraédrique)

- Les différentes techniques mise en oeuvre pour caractériser, les systèmes vitreux.

- Méthode: analyse thermique différentielle (A.T.D.)

lorsqu'on compare les courbes d'analyse thermique différentielle de l'échantillon (verre) et celle de référence (cristal: fer, cu, Al, la, ...), on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre.

- une transformation endothermique: transition vitreuse
- une transformation exothermique: cristallisation

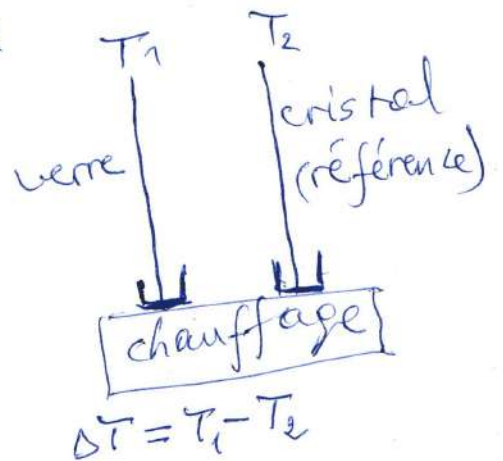
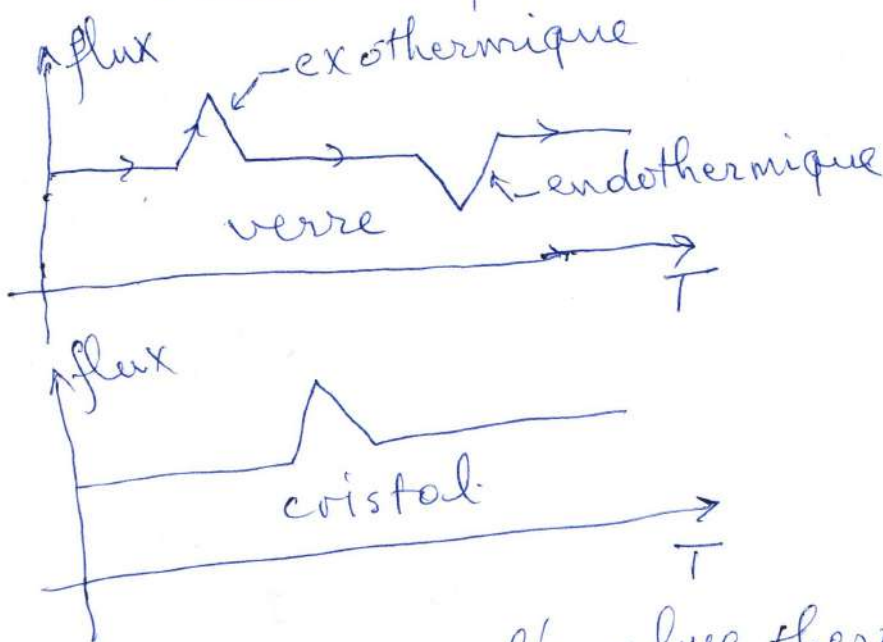


schéma de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon (verre) et celle d'un cristallin.

- Calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.)

Se sont des mesures s'effectuant pendant l'échauffement ou le refroidissement de l'échantillon en fonction de la température.

On place 2 capsules métalliques l'une contenant l'échantillon (verre) et l'autre considéré comme référence, chacune étant mise en contact avec un thermocouple, qui va mesurer le flux thermique en fonction de la température dégagé ou absorbé (voir figure)

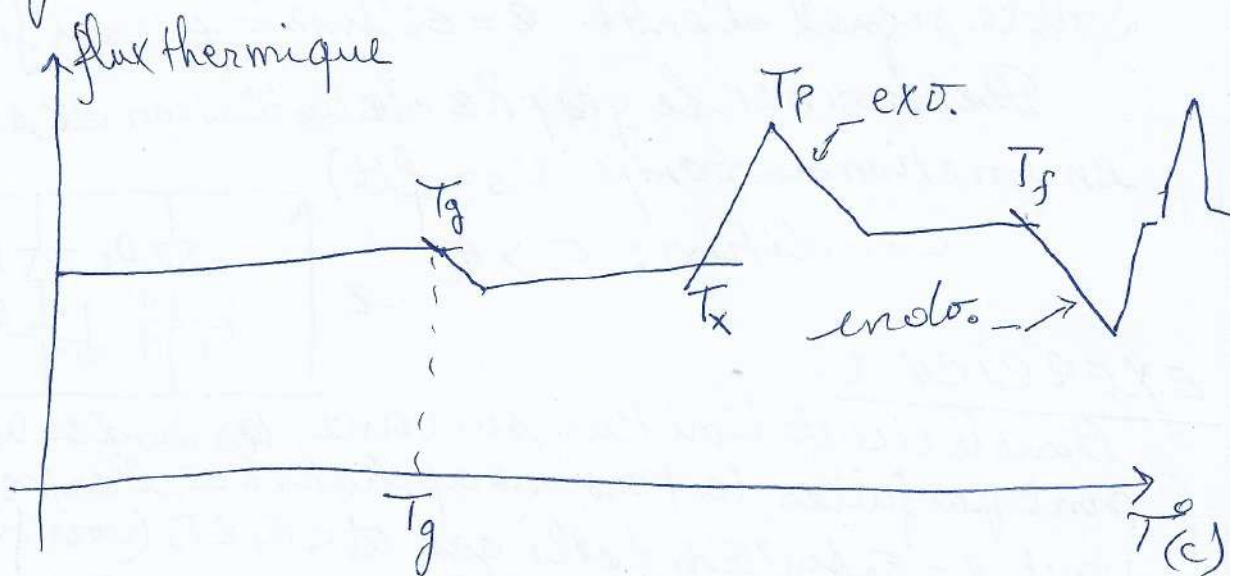


schéma d'un thermogramme
(différentes température T_g , T_x , T_p , T_f
caractérisant l'échantillon verre)

On remarque les étapes suivantes :

- Au début il n'y a aucun flux thermique on observe un palier (segment)
- A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse T_g ce phénomène est endothermique (l'échantillon absorbe la chaleur)

Puis ~~on~~ on enregistre une diviation du palier par rapport au palier de base (le verre se trouve dans un état métastable, mou)

- En dépassant la température T_g jusqu'à la température T_x on a un pic exothermique (c-a-d. l'échantillon dégage de la chaleur)
~~commence la cristallisation~~
- A une température plus élevée, le verre se fond (c-a-d, la température de fusion T_f)

En conclusion : la D.S.C. nous caractérisent les différentes températures que subit le verre.
(solide \rightarrow liquide).

On remarque les étapes suivantes :

- Au début il n'y a aucun flux thermique on observe un palier (segment)
- A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse T_g ce phénomène est endothermique (l'échantillon absorbe la chaleur)

Puis ~~on~~ enregistre une déviation du palier par rapport au palier de base (le verre se trouve dans un état métastable, mou)

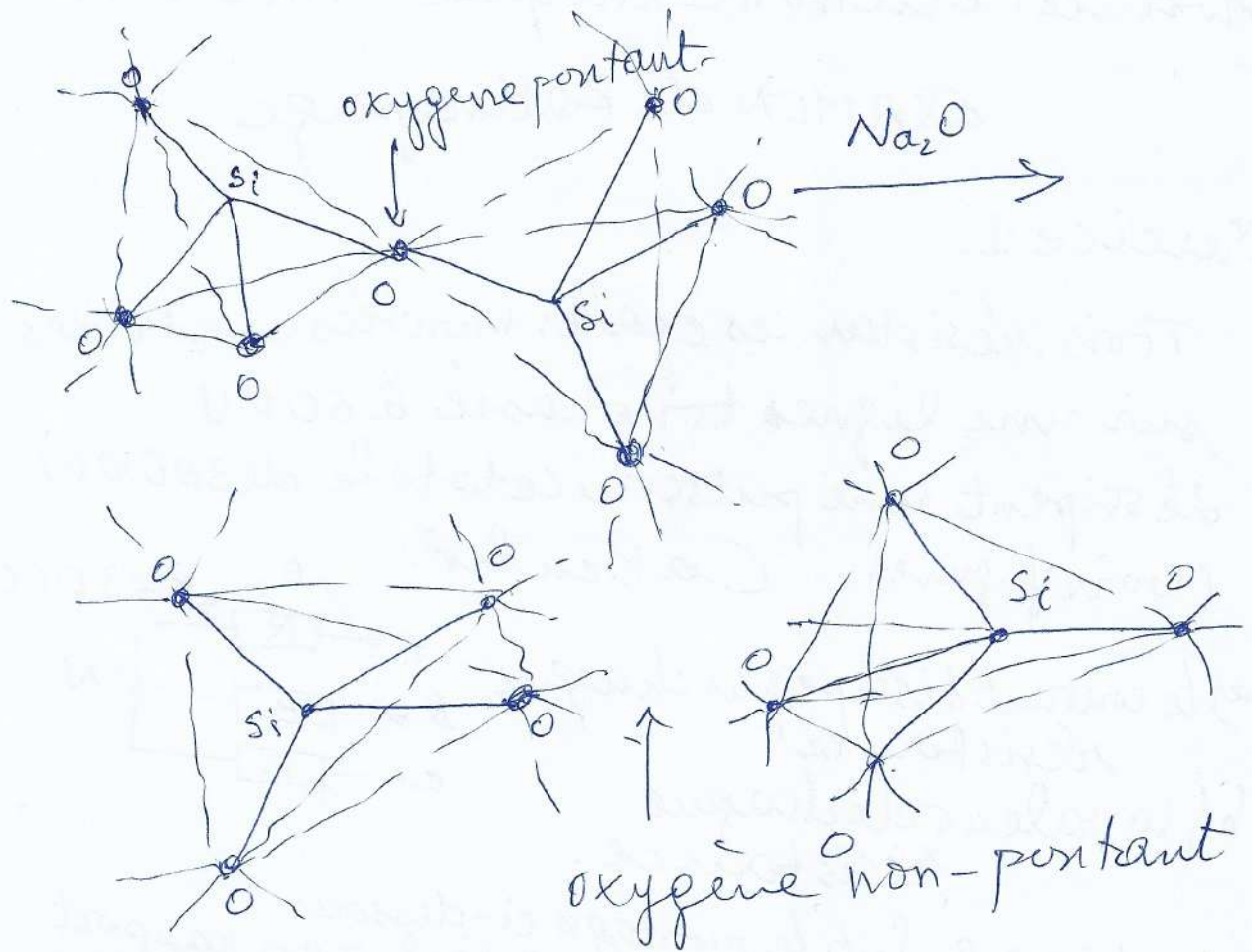
- En dépassant la température T_g jusqu'à la température T_x on a un pic exothermique (c-a-d. l'échantillon dégage de la chaleur)
~~comme la cristallisation~~
- A une température plus élevée, le verre se fond (c-a-d, la température de fusion T_f)

En conclusion : la D.S.C. nous caractérise les différentes températures que subit le verre.
(solide \rightarrow liquide).

c) Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau ne peuvent pas former de verres à eux seuls.

Ce sont les alcalins, alcalino-terreux et les terres rares.



Rupture d'un pont $\text{Si}-\text{O}$ par jonction
d'une molécule de modificateur
 Na_2O



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, on distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles

| Catégories | Domaine de composition | Applications |
|---------------------------|--|---------------------------------------|
| sodocalcique | $\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ | vitrage, bouteille Gobéletterie |
| Borosilicate | $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ | Pharmacie 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 Ecran de protection |
| silice | SiO_2 | fibres optiques |
| chalcogénures ou halogène | $\text{Si}, \text{Te}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}, \text{As}$ + mélange de | Optiques infrarouge |

10



Te : tellure
K : potassium

Composition (en % pondéral) de
بعض
quelques verres industrielles.

| | SiO_2 | B_2O_3 | Al_2O_3 | PO_5 | Na_2O | K_2O | CaO | BaO | MgO | PbO | ZnO | Fe_2O_3 |
|--------------------------------------|---------|----------------|-----------|----------------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Verre plat : vitre | 72,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 13 | 0,3 | 9,3 | | 3 | | | 0,1 |
| Verre à bouteille | 73 | | 1 | | 15 | | 10 | | | | | 0,05 |
| Verre pour ampoules électrique | 73 | | 1 | | 16 | 0,6 | 5,2 | | 3,6 | | | 0,05 |
| Borosilicate (Pyrex) | 80,6 | 12,6 | 2,2 | | 4,2 | | 0,1 | | 0,05 | | | |
| Aluminosilicate (fibres) | 54,6 | 8 | 14,8 | | 0,6 | 0,6 | 17,4 | | 4,5 | | | |
| Verre (cristal) | 55,4 | | | | | 11 | | | | | 33 | |
| Verre d'optique | 88 | | | | 1 | 1 | | | | | 70 | |
| Verre pour lampes | | 36 | 27 | | | | | 27 | 10 | | | |
| Verre protectif contre radiation | 29 | | | | | | | 9 | | | 62 | |
| Verre résistant à HF | | | 18 | 72 | | | | | | | | 10 |

(11)

