

**UNIVERSITE DU 8 MAI 1945 -GUELMA-
INSTITUT DE GENIE DES PROCÉDES**

540.011

~~174~~

**ETUDE DES PROPRIETES
THERMIQUES ET PHYSIQUES DES
VERRES D'OXYDES**

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de Magister

En : **Génie des Procédés**

Par : **Karima BELGUIDOUM**

Sous la direction de : **Hamid SATHA**

Soutenue le : novembre 2001 devant le jury composé de :

A. MEDDOUR	Professeur Université de Guelma	Président
H. SATHA	M/Conférence Université de Guelma	Directeur de Thèse
M.C. SAHOUR	M/Conférence Université de Guelma	Examineur
A. BENMOUSSA	M/Conférence Université Annaba	Examineur

RESUME

Dans ce travail, plusieurs compositions des verres d'oxydes à base de baryum, de strontium et de zinc ont été étudiées afin de mettre en évidence l'effet de la teneur de ces oxydes sur les propriétés thermique et physique de ces verres.

Les propriétés physique et thermique des verres obtenus ont été étudiées par les mesures de la densité, l'indice de réfraction et la dilatométrie.

L'analyse de l'ensemble des paramètres physiques montre bien l'influence de la composition chimique sur les propriétés étudiées.

MOTS-CLES : verre, composition, paramètre physique, réfraction, dilatométrie

ABSTRACT

In this work, several compositions of oxide glasses containing barium, strontium and zinc have been studied in order to highlight the effect of the oxide tenors on the thermal and physical properties of these glasses.

The thermal and physical properties of glasses obtained have been studied by measurements of the density, the refractive index and the dilatometry.

The analysis of the whole of the physical parameters shows the effective influence of the chemical composition on the studied properties.

KEYWORDS : Glass, composition, physic parameters, refractive, dilatometry

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة العديد من مركبات أكسيد الزجاج التي أساسها : الزنك (Zn) ، سترانتيوم (Sr) والباريوم (Br) مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير كمية هذه العينات على الخصائص الحرارية والفيزيائية للزجاج. الخصائص الفيزيائية والحرارية لأكسيد الزجاج تمت دراستها بقياس الكتلة الحجمية ، عامل الانكسار والتمدد الحراري . تحليل مجموعة المقاييس الفيزيائية تبين تأثير المركبات الكيميائية على الخصائص المدروسة .

الكلمات المفتاحية : زجاج ، تركيب ، مقاييس فيزيائية ، إنكسار ، تمدد حراري.

A MA FAMILLE

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux de l'université 8 mai 1945 Guelma, sous la direction de Monsieur **Hamid. SATHA**, maître de conférence.

Monsieur **Hamid SATHA**, responsable de cette thèse, m'a apporté durant la réalisation de celle-ci et pendant sa rédaction une aide déterminante. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir « appris » la recherche dans les conditions les plus favorables de part sa compétence scientifique et sa personnalité généreuse. Qu'il me permette aussi de le remercier pour son soutien moral tout au long de cette thèse et pour sa disponibilité amicale.

Monsieur **Athmane MEDDOUR**, professeur à l'université de Guelma a bien voulu présider le Jury de ma thèse, j'en suis très heureux et le remercie chaleureusement.

Monsieur, **Mohamed Cherif SAHOUR**, maître de conférence à l'université 8 mai 1945 Guelma a bien voulu juger ce travail et participer à mon jury de thèse. J'en suis très touché. Qu'il soit assuré de ma sincère gratitude.

Monsieur **Ammar BENMOUSSA**, maître de conférence à l'université d'Annaba, qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, je l'en remercie profondément.

Mes remerciements vont enfin aux techniciens qui m'ont apporté aide et sympathie et à toutes les personnes de l'institut de Génie des procédés ou extérieures à celui-ci pour leur amabilité constante.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	8
I. Etude bibliographique	11
I.1- Généralités sur les verres	
I.1.1 Introduction	12
I.1.2 Définition du verre	12
I.1.3 L'état vitreux et formation d'un verre	13
I.1.3.1 Domaine de transition	15
I.1.3.2 Détermination de Tg dans la pratique courante .	18
I.1.4 Les constituants de base d'un verre	20
I.1.5 substances vitrifiables	24
I.2 Types et structure de verre	
I.2.1 Introduction	29
I.2.2 Verres plats	29
I.2.2.1 Verre de vitrage	29
I.2.2.2 Verres coulés	29
I.2.3 Verres creux	30
I.2.3.1 Fibres de verre	30
I.2.3.2 Verres techniques	31
I.2.4 Structure du verre	36
I.2.4.1 Hypothèses sur la formation des verres	36
I.3 Propriétés du verre	
I.3.1 Introduction	44
I.3.2 La viscosité	44
I.3.2.1 Comportement de la viscosité en fonction de la température	45
I.3.2.2 Rôle de la viscosité lors de la fusion, affinage, façonnage et recuit d'un verre	49

I.3.3 Propriétés thermiques des verres	51
I.3.4 Dilatation thermique	52
I.3.5 Propriétés physiques du verre	53
I.3.5.1 Densité	54
I.3.5.2 Indice de réfraction	54
I.3.6 Propriétés chimiques du verre	55
I.3.6.1 L'altération des verres	55
I.3.6.2 La composition du verre	56
I.3.6.3 Etude de la corrosion du verre	58
I.3.6.4 Durabilité chimique	61
I.3.7 Relation propriétés-composition	65
II. Matériau étudié et techniques expérimentales	68
II.1 Matériau étudié	69
II.2 Méthodes expérimentales.....	70
II.2.1 La dilatométrie	70
II.2.1.1 Introduction	70
II.2.1.2 Instructions préliminaires	71
II.2.2 Indice de réfraction	71
II.2.3 Densité.....	71
III. Résultats et discussion	72
III.1 Résultats	73
III.2 Discussion	83
Conclusion générale	88
Références bibliographiques	90
Liste des figures et des tableaux	95
Annexes	100

L'HISTOIRE DU VERRE

Les origines de la verrerie se perdent dans les ténèbres de l'histoire. Sa naissance se situe entre l'âge du bronze et celui du fer ; en effet, un bas relief représentant un mouleur de verre et datant de plus 2000 ans avant Jésus Christ a été retrouvé dans le temple égyptien de Béni-Hassan. Pline parle avec respect des verriers de Sidon.

D'autres auteurs affirment que les Egyptiens furent des verriers très supérieurs aux Phéniciens. En revanche, nous ne savons presque rien de la verrerie grecque, évoqué seulement par quelques citations d'Aristote.

C'est seulement vers l'an 31 avant Jésus Christ que la fabrication du verre coulé semble avoir débuté à Rome.

Bien qu'on ait retrouvé du verre enchâssé dans des fenêtres en bronze sur le site de Pompéi, il faudra attendre le XI siècle pour voir l'apparition de feuilles de verre soufflées dans des fenêtres.

C'est au XV^{ème} siècle que les Vénitiens et en particulier les verriers de Murano mettent en œuvre des vases d'une incomparable finesse et d'une extraordinaire complication des verres teintés dans la masse, dorés, émaillés ainsi que des miroirs de qualité éblouissante dont ils surent durant deux siècles garder jalousement le monopole.

Il fallut attendre le XVII^{ème} siècle pour réussir à créer en France une industrie qui pût vraiment concurrencer la verrerie vénitienne.

Colbert (responsable des Finances sous le règne de Louis XIV) fit porter principalement son effort sur la fabrication des glaces car il voyait avec déplaisir sortir de France des sommes énormes consacrées à l'achat de miroirs de Venise créant ainsi un déficit considérable dans la balance du commerce extérieur de l'époque.

Sur l'ordre de Colbert, des gentils hommes verriers de Normandie, les Nehous, installés près de Cherbourg, à Tour Laville, se mirent à l'œuvre au

compte de la Manufacture Royale des Glaces. Grâce à leur habilité, ils parvinrent rapidement à obtenir des miroirs de bonnes qualités et les Vénitiens installés en France à grand frais purent repartir dans leur patrie. En mettant au point le procédé de coulée, Louis-Lucas de Nehou eut l'honneur d'affranchir totalement la fabrication française des procédés en usage à Venise.

Au XVIII^{ème} siècle, la manufacture traversa des moments critiques mais la fabrication s'améliora, les prix baissèrent parallèlement et des fabriques naissaient en Allemagne, en Angleterre et en Espagne, mais leur fabrication n'égalait pas celle des français [1]

De nombreuses entreprises naquirent au XIX^{ème} siècle. En France Saint-Gobain et Saint-quirin fusionnèrent et la Glacerie de Montluçon fut absorbée par cette association.

En 1823, une verrerie fut fondée à Aniche et en 1835 on commençait à fabriquer du verre à vitre soufflé. En 1856 on y entreprenait la fabrication des glaces.

Parallèlement au développement des glaceries françaises au XIX^{ème} siècle, des sociétés belges s'installent en France, mais une glacerie française parfaitement outillée et installée à Boussois les absorbe.

Depuis les années 60, les grands verriers mondiaux ont adopté pour la fabrication du verre plat le procédé FLOAT-GLASS. Cette technique, mise au point par la firme anglaise Pilkington [24] consiste à faire flotter à la sortie du four de fusion sur un bain d'étain, en atmosphère contrôlée d'azote et d'hydrogène, un ruban de verre en continu.

Aujourd'hui de par le monde, plus de 120 floats produisent environ 17 millions de tonnes de verre plat part an.

INTRODUCTION GENERALE

Le terme amorphe qui signifie sans forme, se réfère aux substances privées d'une forme cristalline particulière.

En effet, le cristal a longtemps été considéré par les minéralogistes comme un solide présentant une même « forme ». Il se termine par des surfaces planes qui forment entre elles des angles constants limitant un volume géométrique. Il possède une anisotropie caractérisée par des propriétés différentes suivant des directions privilégiées.

D'une façon générale, ces propriétés s'expliquent par la régularité de l'édifice et de l'arrangement des particules élémentaires (ions, atomes, molécules) qui le constituent.

La présence d'un édifice structural régulier, qui peut être reconstitué par l'application des simples règles cristallographiques, a facilité la compréhension de l'état cristallin. La description des substances cristallines a pu être faite grâce aux distributions relativement fixes des atomes dans un espace tridimensionnel.

La principale difficulté dans l'étude et la compréhension de l'état amorphe provient de l'absence d'un référentiel. En effet, les substances se trouvant dans cet état, sont caractérisées par des unités structurales qui n'ont ni ordre à longue distance, ni répartition périodique dans l'espace. Il est d'usage de les définir comme des substances qui ne présentent pas de spectres de raies de diffraction des Rayons X.

Les solides peuvent, selon les conditions de leur préparation, se trouver soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallin. L'exemple caractéristique est celui des verres métalliques. Les progrès technologiques réalisés dans le domaine des refroidissements rapides ont permis l'obtention d'alliages métalliques amorphes, non seulement à l'échelle du laboratoire, mais aussi à l'échelle industrielle.

Parmi les solides amorphes, nous pouvons citer les verres métalliques, les verres minéraux, les verres organiques, les polymères, les gels,.....etc.

Le verre est le plus vieux matériau de synthèse de l'homme. Selon l'histoire de la verrerie, il aurait été découvert il y a plus de 3000 ans avant J.C en Egypte [38]. Mais vraisemblablement, la matière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en Mésopotamie environ 4500 ans avant J.C.

Il s'agissait essentiellement de verres silico-sodocalciques de composition voisine de verres industriels actuels qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des flux alcalins que fournissaient des cendres de végétaux marins ou bien certains minerais tel que le Natron.

Aujourd'hui, le verre est l'un des matériaux le plus couramment utilisé pour ses propriétés d'inertie chimique, de facilité de mise en forme, de son isotropie et de sa transparence, aussi bien en économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique,...etc.) que pour des applications spéciales de haute technologie (laser, télécommunications, biomatériaux,... etc.).

L'objectif de ce travail est l'étude de la composition chimique sur les propriétés thermiques et physiques dans les verres d'oxydes de Ba, Sr, et Zn.

Ce mémoire est structuré en cinq parties :

- ◆ Introduction générale
- ◆ Etude bibliographique
- ◆ Matériau étudié et techniques expérimentales
- ◆ Résultats et discussions
- ◆ Conclusion générale.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur les verres

I.1.1 Introduction

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité ainsi que certains objets faits avec ce matériau.

Dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution.

I.1.2 Définition du verre

- Le verre est un produit solide artificiel, non-cristallisé (SNC), dur et généralement transparent, obtenu par solidification d'un matériau fondu [10].
- C'est une substance inorganique portée à une température élevée puis refroidie, sans cristallisation.
- Le verre est donc thermodynamiquement instable mais sa cinétique de cristallisation est très lente.

❖ Caractéristiques principales des verres

- Fonction de distribution radiale (comme les liquides)
- Pas de point de fusion net
- Propriétés isotropes
- Doués d'élasticité
- Peuvent fluer (plasticité).

Les verres sont surtout obtenus par trempe car la viscosité augmente jusqu'à une valeur tellement grande (environ $10^{13.6}$ poises) correspondant à la température de transition vitreuse où le liquide se fige de façon permanente.

Finalement et pour beaucoup de précision, Zarzycki [5] donne la définition précise du verre : « Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux »

I.1.3 L'état vitreux et formation d'un verre

Un état vitreux est un solide non cristallin obtenu par refroidissement à partir de la phase liquide. La figure 1 rappelle le schéma classique conduisant à l'obtention d'un solide vitreux.

Si la vitesse de refroidissement $v = dT/dt$ est suffisamment grande, la cristallisation par germination et croissance peut être évitée et le liquide est maintenu en dessous de T_f dans l'état d'un liquide surfondu, le matériau est alors caractérisé par un état d'équilibre thermodynamiquement métastable.

En poursuivant le refroidissement, la composition du matériau augmente ainsi que sa viscosité en d'autres termes la mobilité des unités structurales diminue. Lorsque la température est suffisamment basse, cette mobilité est tellement faible que l'équilibre métastable ne peut plus être maintenu au cours du refroidissement et on assiste alors à un « figeage » progressif de la structure.

L'état du matériau ainsi obtenu est l'état vitreux et le domaine de température correspondant au passage du liquide surfondu au verre est appelé zone de transition vitreuse [36].

Au point B de la figure 1, il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation lors de la création d'un cristal. Par contre, pour la formation d'un verre, le liquide passe par une phase surfondu (liquide dans le domaine solide).

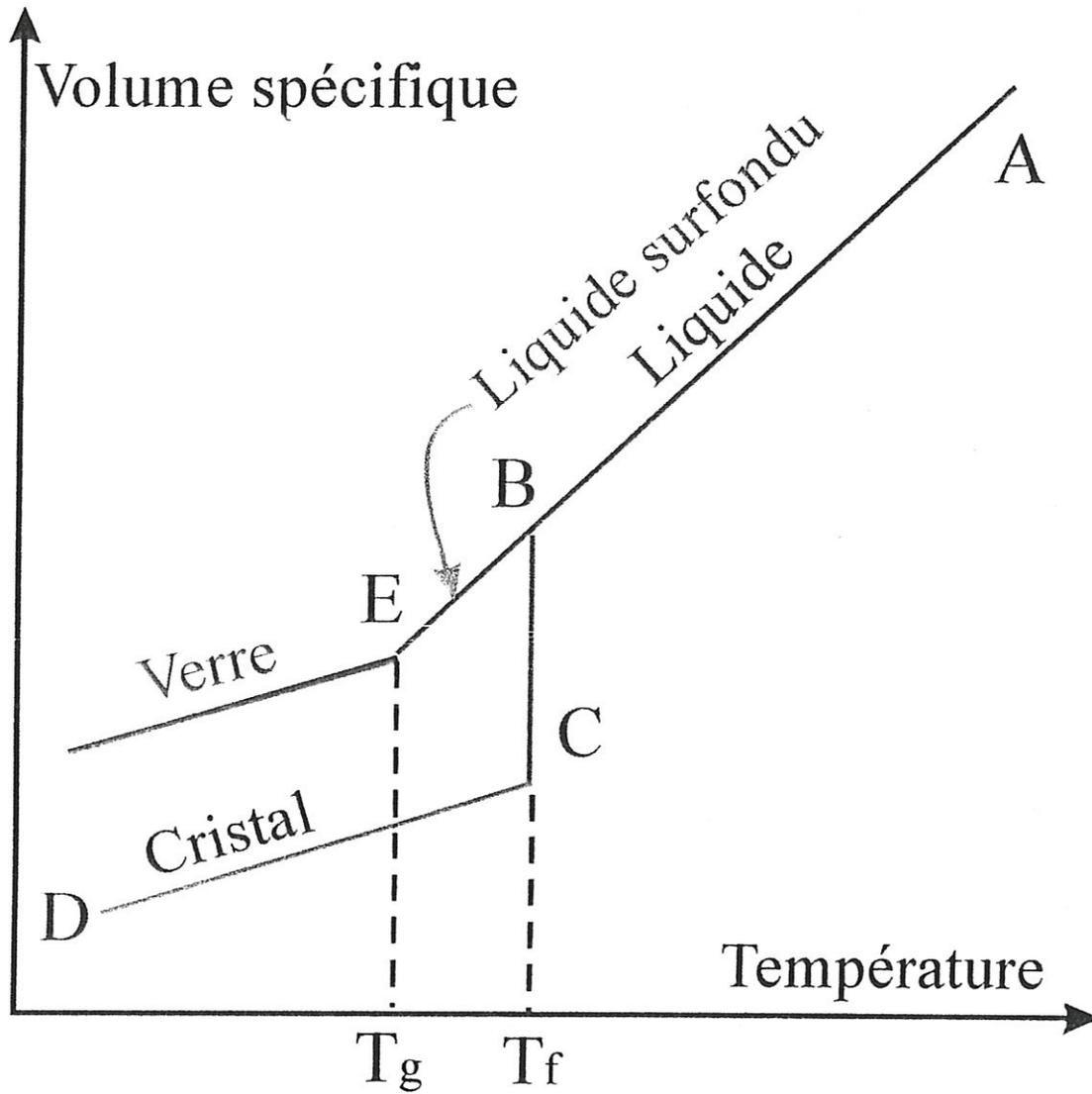


Figure 1 : variation du volume spécifique V avec la température.

T_g : température de transition vitreuse

T_f : température de fusion

I.1.3.1 Domaine de transition

A pression constante la position du point de transition T_g n'est pas fixe comme c'est le cas de T_f , mais varie légèrement avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant T_g dans le sens des températures plus élevées, alors qu'un refroidissement lent déplace T_g vers des températures plus basses (Figure 2).

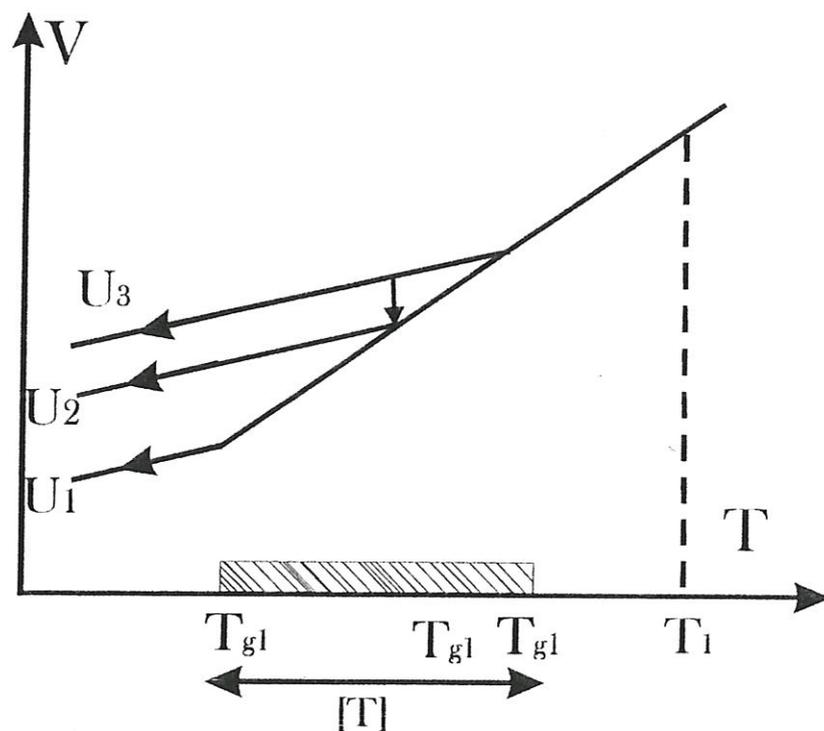


Figure 2 : influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g . Vitesses de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$. Portion hachurée : intervalle de transition $[T_g]$.

C'est dans ce sens qu'il est préférable de substituer à T_g la notion d'intervalle de transition ou de transformation $[T_g]$ dont les bornes supérieure et inférieure sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer T_g .

Si à la place de V on considère d'autres variables physiques permettant de caractériser le système, on constate, dans tous les cas, une continuité entre le liquide et le liquide surfondu au passage par T_f jusqu'au point T_g .

La figure 3 montre les variations de la masse spécifique et indice de réfraction du glycérol lorsque se produit, soit la cristallisation, soit le passage à l'état vitreux [15].

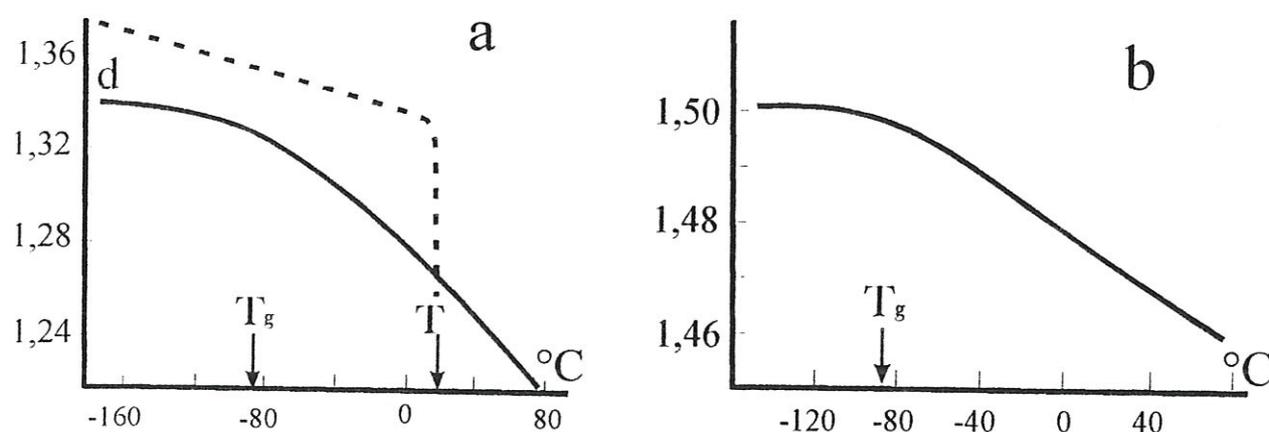


Figure 3 : variation des propriétés du glycérol au cours de la vitrification.

a) masse volumique, b) indice de réfraction.

Les valeurs de T_g qui résultent de ces expériences peuvent être légèrement différentes, si bien qu'en toute rigueur, lorsqu'on parle de T_g , il faudrait préciser le mode utilisé pour sa détermination dans la pratique.

Le tableau 1 donne à titre d'exemple les valeurs moyennes de T_g d'un certain nombre de substances formant des verres par refroidissement (trempe) du liquide.

Matériaux	T _g (°C)
SiO ₂	1500-2000
Verre silico-sodo-calcique (verre à vitres)	800-820
B ₂ O ₃	470-530
S	244
Se	302-308
Glucose	280-300
Glycérol	180-190
Ethanol	90-96

Tableau 1 : valeurs moyennes de la température de transition T_g(°K) [36]

On constate que les valeurs de T_g couvrent un domaine de température étendu qui va de 1200°C pour SiO₂ à 180 °C pour l'alcool éthylique.

Dans tous les cas, T_g correspond à la température pour laquelle la viscosité atteint une valeur voisine de 10¹³ poises.

Etant donné que la température T_g varie avec la vitesse de refroidissement, elle ne peut avoir qu'une signification opérationnelle.

T_g semble dépendre logarithmiquement de la vitesse q de refroidissement [31]:

$$q = q_0 \exp (-E/RT_g)$$

q : vitesse de refroidissement ;

q₀ : vitesse initiale de refroidissement ;

E : énergie d'activation ;

R : constante des gaz parfaits ;

T_g : température de transition vitreuse.

1.1.3.2 Détermination de T_g dans la pratique courante

Pour déterminer la température de transition vitreuse T_g d'un verre on utilise dans la pratique la dilatométrie, l'analyse différentielle (ATD) ou la mesure de la conductivité électrique [19]

□ Dilatométrie

Le procédé consiste à étudier la dilatation en fonction de la température d'une éprouvette de verre [18]. IL faut utiliser des éprouvettes bien recuites, de façon à éviter les effets de trempe. En traçant les droites correspondant à la dilatation du verre avant et après la transition on détermine par leur intersection le point T_g . La figure 4 illustre bien la méthode.

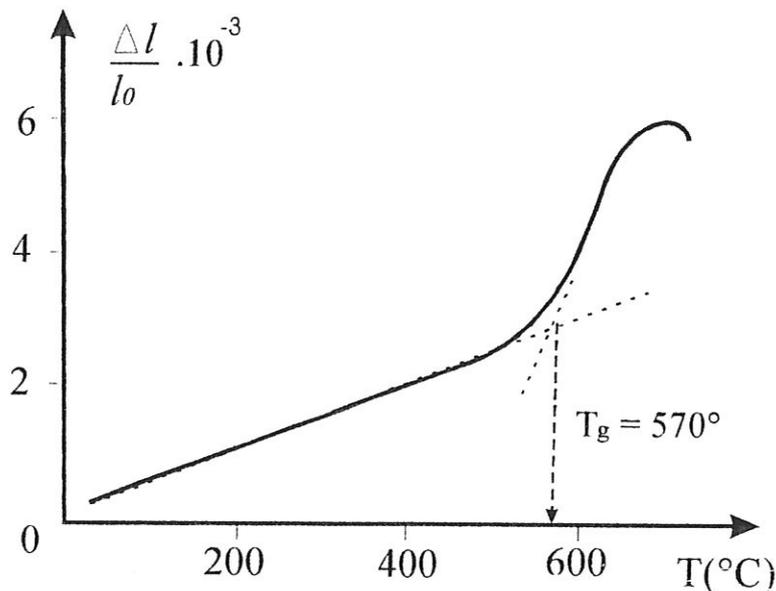


Figure 4 : détermination de la température de transformation T_g d'après le procédé de l'allongement dilatométrique.

□ **Analyse thermique différentielle (ATD)**

On étudie, en faisant varier la température T linéairement en fonction du temps, la différence ΔT des températures entre l'échantillon de verre et un témoin inerte.

Au réchauffage, à cause de l'augmentation ΔC_p de la capacité calorifique, on constate un effet endothermique.

La température T_g correspond au point d'inflexion de la courbe

$\Delta T = f(t)$ représenté dans la figure 5 a .

□ **Conductibilité électrique**

La méthode consiste à étudier la résistance R d'un échantillon en fonction de la température T [31]. La courbe $\log R = f(1/T)$ présente un coude qui permet de déterminer T_g , comme il est montré dans la figure 5 b.

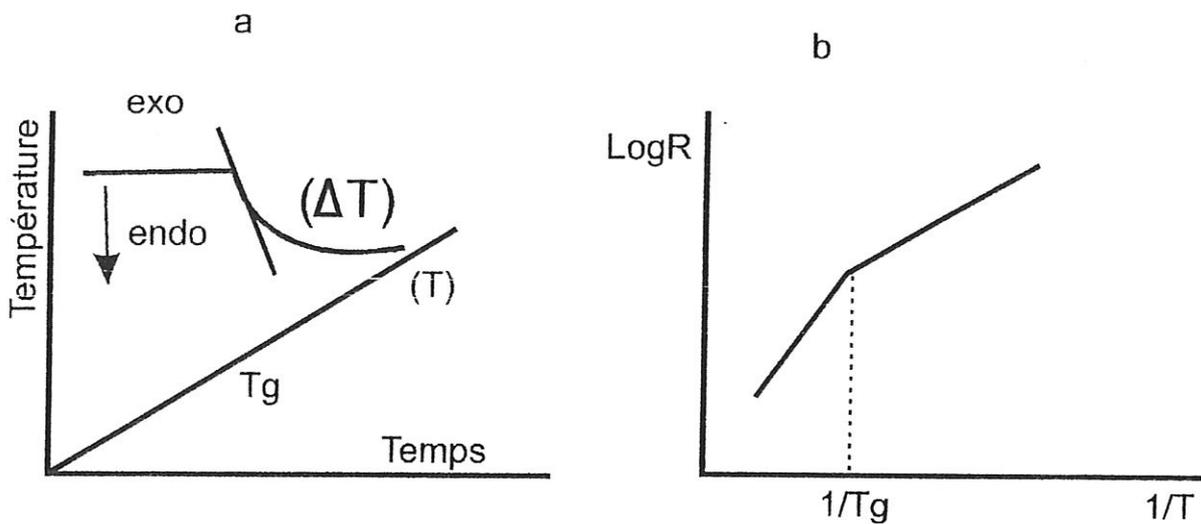


Figure 5 : détermination de T_g par : a) analyse thermique différentielle

b) conductibilité électrique

I.1.4 Les constituants de base d'un verre

La silice est appelée un élément vitrifiant et sert donc à la plupart des verres.

Il serait possible de préparer un verre en fondant du sable. Le verre de silice existe et il est destiné à certaines applications particulières. Cependant, la température nécessaire pour fondre ce verre dépasse 1700°C , qui conduit à un point excessif.

Afin de rendre la fusion plus aisée, on doit ajouter des produits (fondants) qui abaissent la température de fusion et de travail.

Les fondants : en général, on utilise les alcalis : oxydes de sodium et de potassium (Na_2O et K_2O).

Malheureusement, les produits obtenus, les silicates d'alcalis, fut aisément soluble dans l'eau. Il faut donc leur adjoindre d'autres éléments (stabilisants) qui empêchent la destruction du verre.

Les stabilisants, en particulier la chaux CaO et la magnésie MgO .

Il en résulte qu'un verre simple devra contenir :

- Un ou plusieurs vitrifiants.
- Un ou plusieurs fondants.
- Un ou plusieurs stabilisants.

A titre indicatif, un verre ayant la composition suivante donnera satisfaction.

- Oxydes de Silicium, SiO_2 74%
- Oxydes de Sodium, Na_2O 4%

➤ Oxydes de calcium, CaO 12%

Pratiquement, ce verre sera fondu au départ où on mélange du sable, de la soude et du calcaire.

Cependant, du point de vue industriel, le verre mentionné ci-dessus ne serait pas parfait, car il serait notamment affecté de nombreuses bulles.

En pratique, on ajoute donc encore d'autres produits dits accessoires, qui ont une importance très grande, pour l'amélioration de la qualité du verre :

- ✓ Les affinants ;
- ✓ Les opacifiants ;
- ✓ Les colorants (et décolorants).

□ **Les affinants**

Il est bien difficile d'obtenir un verre d'aspect parfait au départ des matières premières. La pâte n'est pas régulière, elle contient des cordes, des stries, des bulles, on dit que le verre n'est pas fini.

Le rôle des affinants consiste à créer des mouvements au sein du verre, juste après la période de la fusion. On peut dire qu'un affinant est une matière qui « affine » le verre par création de bulles qui se dégagent à haute température et entraînent les bulles provenant de la création entre les matières premières.

Leur quantité doit judicieusement être adaptée car ces matières sont généralement coûteuses et ont un effet favorable dans certaines limites données ci-après.

- Exemple : Les nitrates

Nitrate de sodium, de Potassium de Baryum, libèrent des gaz au cours de leur décomposition, et comme celle-ci s'opèrent à température trop basse par rapport à celle de la fabrication du verre, on leur adjoint des capteurs d'oxygène, en général les oxydes d'arsenic et d'antimoine.

Les produits formés sont stables jusqu'aux températures d'affinage où ils se décomposent, de plus ces oxydes disparaissent partiellement.

On ajoute, en moyenne, pour 100Kg de verre 2 à 5Kg de nitrate de sodium, de potassium et 0,2 à 0,6Kg d'antimoine (oxydes).

Le sulfate de sodium Na_2SO_4 est un très bon affinant.

La quantité utilisée est d'environ 0,3 à 1 Kg pour 100Kg de verre. Ce composé reste stable jusqu'à 1400°C, température où il se décompose en libérant de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux.

□ Les opacifiants

Ce sont des substances qui colorent le verre en blanc non transparent.

Les opacifiants les plus employés sont les fluorines CaF_2 minéral calcique assez fréquent dans les roches calcaires, le fluorure de sodium NaF et la Cryolythe $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ minéral qu'on trouve également dans les roches et qu'on fabrique aussi synthétiquement.

La composition d'un verre opale est comme suit :

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaF_2	NaF_2	ZnO .
69	5	9	3	7	6	1

Tableau 2 : composition (en % pondéraux) d'un verre opale.

□ **Les colorants**

Un verre peut être considéré comme un filtre qui freine le passage de la lumière blanche dans certains domaines caractérisés par la longueur d'onde.

- Le verre vert, par exemple, absorbe beaucoup de rouge, d'orange, de jaune, de bleu, et laisse passer la lumière dans le domaine du vert.
- Le contrôle de la coloration des verres est très important non seulement du point de vue du maintien de la teinte de certains articles.
- La coloration des verres dépend des divers colorants ajoutés, généralement, des oxydes métalliques (Cr_2O_3 , Cu_2O , Cu O , Co O , Ni O , Fe_2O_3 ,... etc.) mais aussi de la composition de base des verres.

En plus des éléments principaux de la composition, il faut aussi tenir compte de la présence de la quantité d'oxygène dans la masse fondue, dont dépend la couleur finale, ainsi que des réactions possibles entre les verres colorants.

La majorité des couleurs apparaissent immédiatement. Cependant, pour d'autres, il faut une certaine température et une certaine durée ; par exemple, les verres rouges au cuivre développent leur couleur après plusieurs minutes vers 550°C tandis que les verres rouges au cadmium + Sélénium doivent être réchauffés pendant quelques secondes vers 800°C .

I.1.5 Substances vitrifiables

Il existe des matériaux qui forment des verres par trempe à l'air, d'autres nécessitent des méthodes spéciales (hyper trempe par exemple).

Tous ces éléments obéissent aux conditions de vitrification établie par Zachariasen, ainsi on peut distinguer :

- ✓ Des éléments qui se vitrifient eux-mêmes comme ceux des groupes V et VI de la classification périodique des éléments (S , Se , Ge)
- ✓ Des oxydes : comme SiO_2 , qui seuls ou combinés avec d'autres oxydes, souvent basiques, peuvent former des verres (exemples GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3).
- ✓ Les chalcogénures : BeF_2 et ZnCl_2
- ✓ Les sels fondus, $\text{K}(\text{NO}_3) - (\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)_2$, des sulfates KHSO_4 . K_2CO_3 . MgCO_3
- ✓ Solutions aqueuses des sels : acide, base, SO_4H_2 , KOH , LiCl
- ✓ Les composés organiques : méthanol, éthanol , ...etc.
- ✓ Les polymères organiques : Chlorure de poly-vinyle, polystyrène.
- ✓ Les métaux : certains alliages métalliques.
 - Alliage : métal-métalloïde Pb-Si , Fe-Ni
 - Alliage métal-métal : Ni-Nb , Cu-Zn

Pour faire du verre, il faut essentiellement deux choses :

□ De la matière première

Mélange de silice, de carbonate de soude ou de potasse et de quelques autres matières présentes en moindre importance.

La silice peut suffire toute seule pour fabriquer du verre, mais différents ajouts permettent d'améliorer certaines qualités techniques :

- Les oxydes de sodium et de potassium permettent par exemple de faire fondre le mélange à des températures moins importantes.
- Les oxydes de magnésium, la magnésie, la chaux... sont des stabilisants permettant d'éviter la solubilité du verre dans l'eau.

□ De l'énergie

Sous forme de chaleur pour obtenir la fusion du mélange. Cette énergie autre fois obtenue avec du bois dans des fours limités en température (impossible d'aller au-delà de 1300°C) s'obtient aujourd'hui par le gaz ou le pétrole. Il faut compter environ 200g de mazout pour 1Kg de verre [40].

Toutes les matières premières sont alors introduites dans un mélangeur, qui permet d'homogénéiser l'ensemble. Puis, ce mélange peut être introduit dans un four.

Dans les fours modernes, la fusion se fait surtout dans des fours continus à bassin.

Le mélange prêt pour devenir du verre est introduit dans de grands fours, où il se transforme en verre fondu et où il est porté pendant plusieurs heures à une température supérieure à 400°C. Celle-ci est ensuite poussée aux environs de 1500°C afin d'affiner le verre et d'en dégager les bulles éventuelles.

La température est alors ramenée lentement jusqu'au niveau permettant la mise en forme. En effet, le mélange se refroidit progressivement sous l'effet de la chaleur en devenant une pâte visqueuse qu'on peut mettre en forme entre 650° et 1000°C : il s'agit de ce que l'on appelle palier de travail.

La mise en forme peut alors commencer, qu'il soit soufflé, travaillé entre laminoirs, découpé, débité...

Le verre doit être « recuit » pour éliminer des imperfections rendant le verre trop fragile.

Ce processus de « recuisage » consiste à réchauffer et à refroidir dans des conditions particulières le verre traité.

Une fois contrôlés, les produits peuvent être envoyés chez les différentes entreprises utilisant le verre : embouteilleurs, transformateurs, etc.

Le verre est tout d'abord collecté, le plus souvent en apport volontaire, grâce aux conteneurs que l'on peut voir dans les endroits : places, supermarchés, etc.

Un verre sans polluants est recyclable indéfiniment sans perdre aucune de ses qualités. L'effort dans le processus de recyclage porte donc sur l'élimination des différents éléments indésirables. Il en existe trois types :

- Les infusibles : (qui ne fondent pas). Il s'agit en particulier de cailloux, de céramiques ou de porcelaine. Leur présence fragilise les bouteilles et favorise la casse. Par ailleurs, ces éléments peuvent boucher l'arrivée du verre en fusion et stopper dès lors l'ensemble du processus.
- Les verres d'une autre origine, avec une composition différente. Cela crée des traînées colorées dans le verre et empêche ensuite une commercialisation.

- Les métaux et leurs alliages : Le verre de collecte est tout d'abord brisé en mille morceaux, et concassé. Puis, il doit être débarrassé de ses impuretés ; une partie peut être effectuée manuellement par des contrôleurs.

Il est, cependant, classique d'utiliser des techniques automatiques : le verre passe sur un tamis vibrant qui dépose ainsi en couches régulières le verre concassé sur des tapis déroulants. Un champ magnétique de très forte intensité permet d'expulser tous les matériaux non-ferreux et le verre qui ne peut se magnétiser tombe dans un autre système de tri.

Cette nouvelle étape consiste à trier le verre des matériaux infusibles. Une technique consiste à utiliser des capteurs optiques qui repèrent la couleur et la composition des matériaux qui défilent devant eux. En fonction des informations reçues, des jets d'airs comprimés permettent d'expulser les matériaux non-souhaités.

Une fois libéré de ses impuretés, le verre est prêt à l'emploi pour être refondu, c'est qu'on appelle alors le calcin. Celui-ci est fondu à environ 1500 degrés, pour donner une pâte de verre liquide. Il faudra 24 heures dans le four avant que la pâte ne puisse suivre le cheminement de fabrication. Le verre liquéfié est coupé par des machines, moulé et soufflé à un rythme élevé.

Les bouteilles obtenues sortent à 900 degrés, et le verre doit être « recuit » pour éliminer des imperfections rendant le verre trop fragile.

Ce processus de « recuisage » consiste à réchauffer et à refroidir dans des conditions particulières le verre traité.

Une fois contrôlés, les produits peuvent être envoyés chez les différentes entreprises utilisant le verre : embouteilleurs, transformateurs, etc..

La méthode classique d'élaboration du verre est schématisée dans la figure 6.

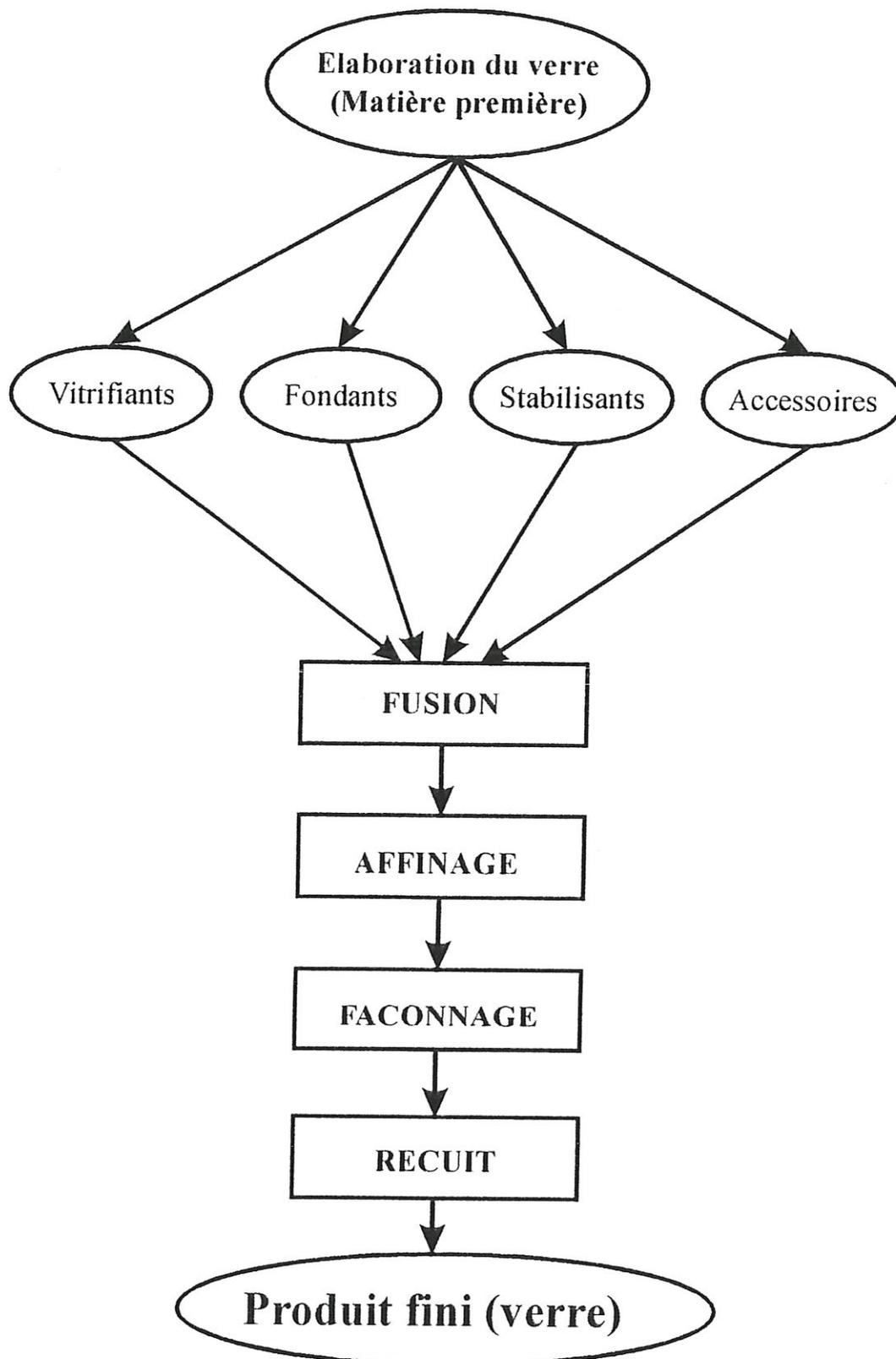


Figure 6 : Méthode traditionnelle d'obtention d'un verre

I.2 Types et structures des verres

I.2.1 Introduction

Les emplois du verre sont très variés, de l'utilisation quotidienne à la haute technologie. Ils donnent lieu à une production très importante. La production annuelle de la France (environ 6 % de la production mondiale) est de plus de 3 millions de tonnes.

I.2.2 Verres plats

I.2.2.1 Verre de vitrage

Les vitres étaient jadis fabriquées par étirage, et les glaces, par laminage, suivi d'un travail mécanique. Actuellement, on prépare les verres de vitrage par flottage sur un bain d'étain. Le verre s'aplatit sur ce bain et peut présenter toutes les épaisseurs comprises entre 3 et 18 mm [14].

I.2.2.2 Verres coulés

Le procédé utilisé pour la fabrication des verres de vitrage ordinaires ne leur donne pas une épaisseur totalement homogène. Les variations d'épaisseur déforment l'aspect des objets vus à travers les vitres. Pour pallier cet inconvénient, on emploie des verres coulés, ou des verres laminés. On les obtient par passage du matériau entre des rouleaux imprimés ou gravés. Lorsque la feuille de verre ainsi obtenue a été recuite, ses deux côtés sont alors polis en continu et simultanément.

Le verre laminé, souvent décoré à l'aide de motifs incrustés dans les rouleaux, est surtout utilisé en architecture. Durant l'opération de laminage, on introduit parfois un treillis en fil de fer dans le verre fondu avant qu'il ne passe entre les rouleaux. Ce type de verre, appelé verre armé, se brise très difficilement. Le verre de sécurité, utilisé notamment dans les pare-brise des

voitures, est obtenu en plaçant une feuille de plastique transparent entre deux feuilles très minces de verre. Le plastique adhère étroitement au verre et maintient en place les fragments cassés lors d'un choc.

I.2.3 Verres creux

Les verres creux sont utilisés pour fabriquer les bouteilles, les bocaux, les flacons, les tubes, les ampoules, les briques et les pavés. Le verre fondu est acheminé par un canal en matériau réfractaire jusqu'à la souffleuse, dans laquelle il est réparti par des distributeurs volumétriques.

La composition du verre est différente suivant le produit fabriqué. Pour un contenant de produits alimentaires, on emploie un verre sodico-calcique. La teinte verte des bouteilles, par exemple, provient d'un additif qui rend le verre imperméable au rayonnement qui pourrait altérer la qualité du liquide.

Les briques de verre sont des blocs de construction creux, dont les côtés sont striés ou imprimés, et qui peuvent être incorporées dans du mortier et utilisées pour la construction d'une partie de murs extérieurs ou de cloisons intérieures. Ces briques sont obtenues par pressage.

I.2.3.1 Fibres de verre

On peut obtenir des fibres de verre qui peuvent être tissées ou feutrées, comme les fibres textiles. Pour cela, on étire le verre fondu jusqu'à ce qu'il présente un diamètre compris entre 0,5 et 15 μm . Il est possible de fabriquer des fils longs, continus et multifilaires aussi bien que des fibres courtes de 25 à 30 cm de long. Tissées dans certains textiles, les fibres de verre constituent d'excellentes étoffes et de très bons matériaux d'ameublement grâce à leur stabilité chimique, leur solidité et leur résistance au feu et à l'eau. Les fibres de verre seules, ou associées à des

résines, forment d'excellents isolants électriques. En imprégnant les fibres de verre de plastique, on obtient une fibre de verre mixte qui allie la solidité et l'inertie du verre à la résistance aux chocs du plastique.

On obtient les fibres de verre selon deux procédés. On peut effectuer un étirage mécanique à grande vitesse, la vitesse déterminant le diamètre des fibres qui est compris entre 1 et 8 μm . Ces fibres sont destinées à l'ameublement, au renforcement de matière plastique ou du caoutchouc, du plâtre, du papier, à l'isolement électrique ou à la fabrication de tissus industriels.

La deuxième méthode de fabrication consiste à étirer le verre par entraînement de filets fluides de verre par des jets d'air ou de vapeur. On obtient par ce procédé des fibres discontinues, minces et de longueur variable. Elles sont utilisées pour fabriquer des panneaux, de la laine et des cordons (essentiellement pour l'isolation thermique et acoustique).

1.2.3.2 Verres techniques

Ils comprennent surtout les verres d'optiques et ceux qui présentent des caractéristiques mécaniques ou électriques spécifiques [40].

□ Verres d'optique

Les verres d'optique sont utilisés dans la plupart des lentilles des lunettes, microscopes, télescopes, appareils photographiques, etc. Ils sont parfaitement transparents. Leur fabrication est délicate et minutieuse. Les matières premières doivent être extrêmement pures, et le plus grand soin doit être apporté au procédé de fabrication afin qu'aucune imperfection ni impureté ne puisse s'y introduire. De petites bulles d'air et des inclusions de matière non vitrifiée provoquent en effet des déformations à la surface des lentilles. Des stries ou des rayures causées par une hétérogénéité dans la

composition chimique du verre sont également à l'origine de déformations du matériau, ce qui entraîne une modification de ses qualités optiques.

Les verres d'optique étaient fondus dans des pots pendant une période assez longue, au cours de laquelle on les agitait au moyen d'une baguette réfractaire. Après un long recuit, le verre était brisé. Les morceaux les plus purs étaient ensuite réduits, chauffés à nouveau et moulés à la forme souhaitée.

De nos jours, on fabrique les verres d'optique dans des réservoirs verticaux doublés de platine (afin d'éliminer tout risque de contamination par les parois), munis d'agitateurs et chauffés électriquement. Ce procédé permet d'obtenir de plus grandes quantités de verres d'optique, à un moindre prix de revient et de qualité supérieure au verre produit par l'ancienne méthode d'homogénéisation [41].

Les matières plastiques sont de plus en plus utilisées à la place du verre d'optique pour les lentilles simples. Bien qu'elles ne soient pas aussi solides et résistantes à l'abrasion que le verre, elles sont mécaniquement résistantes et légères et peuvent absorber les colorants.

□ Verre de silice

Le verre de silice pure – ou verre de quartz – est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un excellent diélectrique et il est, en général, transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est toutefois élevée (1710°C) et à l'état liquide sa viscosité est très élevée, ce qui rend son travail et sa fabrication difficiles.

Il s'obtient par fusion du quartz à très haute température (au-dessus de 2000°C). Ce verre présente une résistance thermique très élevée. Il se rétracte et se dilate très peu lors d'un changement de température. C'est pourquoi il convient parfaitement à des appareils de laboratoire et à des objets soumis à des chocs thermiques (changements brutaux de température), comme les miroirs de télescope.

□ **Verre à base de plomb**

Le verre de table fin, appelé cristal, est un verre à base d'oxyde de plomb (de 18 à 30 p. 100 du mélange). Il est brillant, très limpide et possède un indice de réfraction de la lumière très élevé. C'est pourquoi on l'emploie pour fabriquer des lentilles et des prismes, ainsi que des bijoux. Les verres à base de plomb entrent également dans la composition des écrans protecteurs portés par le personnel travaillant sur les installations nucléaires.

□ **Verres photochromiques**

Les verres photochromiques sont photosensibles : ils foncent en présence de lumière et retrouvent leur couleur d'origine à l'abri de la lumière. Il existe deux types de verre photochromique. Certains comprennent, dans leur masse vitreuse, de minuscules grains de chlorure ou de bromure d'argent uniformément répartis. L'intensité de ces verres évolue à la lumière en un temps relativement long (de l'ordre d'une minute). On utilise ce genre de verre en lunetterie, en particulier dans certaines lunettes de soleil.

D'autres verres photochromiques sont constitués de deux feuilles de verre, entre lesquelles est intercalé un matériau contenant des particules organiques photochromiques [39]. Ce type de verre a une durée de vie

limitée, et s'emploie essentiellement en électronique (flash d'appareil photo).

□ **Vitrocéramiques**

Les vitrocéramiques sont constituées de cristaux de dimension généralement inférieure au micromètre, qui se forment localement et uniformément lorsqu'ils sont soumis à de très hautes températures.

La constitution de ces microcristaux, qui sont dispersés dans la masse vitreuse, est due à l'introduction dans le verre de substances comme le silicate de lithium, l'oxyde de titane ou de zirconium, qui favorisent la cristallisation partielle de la phase vitreuse.

Ces céramiques cristallines présentent en particulier des propriétés de grande résistance mécanique, thermique et chimique, contrairement aux céramiques traditionnelles ou au verre ordinaire. Les vitrocéramiques sont utilisées dans la fabrication d'ustensiles de cuisine et de plaques de cuisson. Elles entrent également dans la composition des têtes de fusée et des navettes spatiales [2].

□ **Verre mousse**

Le verre mousse, utilisé dans des flotteurs ou comme isolant, est obtenu en ajoutant un agent moussant au verre finement dépoli et en chauffant le mélange jusqu'au point de fusion. A cette température, l'agent moussant libère un gaz produisant une multitude de petites bulles à l'intérieur du verre. Il présente ainsi une faible densité.

□ **Fibres optiques**

A partir des années 1950, les fibres optiques furent largement employées dans le domaine de la recherche scientifique, médicale et

industrielle. Ces fibres de verre à haut indice de réfraction, placées parallèlement les unes aux autres et séparées par de minces couches de verre de faible indice de réfraction, peuvent transmettre des signaux électromagnétiques dont la lumière, avec des pertes presque nulles et avec des débits très élevés. Les endoscopes sont équipés de telles fibres, facilitant ainsi l'examen de cavités du corps humain normalement inaccessible.

Les fibres optiques sont maintenant utilisées dans le domaine des télécommunications, et promises à un grand avenir. Par exemple, combinées aux lasers, elles sont utilisées dans la téléphonie longue distance et dans la téléinformatique.

□ **Verres au fluor**

Les verres au fluor contiennent une quantité variable de fluor, selon leurs applications. Par exemple, le verre laser contient des fluorophosphates. Il émet un rayon laser lorsqu'il reçoit de la lumière ordinaire (pompage optique). Il existe également un verre laser à base de néodyme, qui émet un rayon laser impulsionnel. On l'emploie en télémétrie militaire, ainsi que dans les études de plasmas et de fusion nucléaire.

Les verres de fluorures contiennent des fluorures d'aluminium ou de zirconium. On les utilise comme verres d'optique pour leur bonne transmission dans l'infrarouge. Ils entrent également dans la composition de certaines fenêtres pour laser.

I.2.4 Structure du verre

Les verres utilisés industriellement sont formés d'un mélange d'oxydes, le principal étant la Silice que l'on trouve sous forme de sable.

Dans la silice, l'atome de silicium, est entouré de quatre atomes d'oxygène pour former l'unité Structurale : le tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ qui constitue le motif de base de la structure. Les tétraèdres sont reliés les uns aux autres de façon désordonnée (verre de silice).

Dans la silice cristalline (quartz, tridymite, cristobalite,... etc), au contraire ces mêmes tétraèdres forment un empilement désordonné.

I.2.4.1 Hypothèses sur la formation des verres

Beaucoup d'hypothèses ont été avancées dans la structure des verres, la plus généralement admise est la théorie de réseau désordonné de Zachariasen :

◆ Critère de Goldsmith

A_mO_n est un oxyde formateur si le rapport du rayon de A sur celui de O est compris entre 0,2 et 0,4 donc une cavité octaédrique est prérequis pour la formation d'un verre.

Rappels :

Type de cavité	Coordinnence	Rayon interne
Triangle équilatéral	3	0,155
Tétraèdre	4	0,225
Pyramide	5	0,414
Octaèdre	6	0,414
Cube	8	0,732

Il existe des exceptions à cette règle : dont BeO, le rapport des rayons vaut 0,22, mais ce composé ne forme pas de verre.

◆ Hypothèse de Smekal

La présence de liaisons chimiques mixtes dans un matériau serait nécessaire à la formation d'un verre.

◆ Critère de Sun

Les forces de liaisons des formateurs de réseaux sont particulièrement élevées (> 80 Kcal/mol). Donc pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faudrait que :

- ✓ Le matériau contient un grand pourcentage de cations situés au centre du tétraèdre d'oxygène ;
- ✓ Les éléments structuraux mettent en commun des sommets ;
- ✓ Certains atomes d'oxygène ne soit simplement liés qu'à deux de ces cations, et que certains ne forment pas de nouvelles liaisons avec des cations ;
- ✓ Les verres d'oxyde devraient contenir une proportion notable de cations aptes à former des oxydes vitrifiants seuls, et contenir d'autres cations pour les remplacer de façon isomorphe dans certaines proportions.

◆ Hypothèse de Zachariasen

Le point de départ de Zachariasen fut la découverte que la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition est très faible, de sorte qu'il doit exister dans le verre, les mêmes systèmes de liaison ou les mêmes motifs structuraux dans le cristal, ces tétraèdres sont ordonnés régulièrement, ils constituent dans le verre un réseau.

Zachariasen a formulé les quatre conditions suivantes pour la formation des verres d'oxydes :

- ✓ Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A.

- ✓ Le nombre d'oxygène entourant A doit être petit (3 ou 4)
- ✓ Les polyèdres constitutifs ne doivent avoir que des sommets en commun.
- ✓ Au minimum trois sommets de chaque tétraèdre doivent être mis en commun.

Zachariasen [28] a donné le nom de cation formateur (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , As^{3+} , P^{3+} , Sb^{3+} , V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) de verre aux cations qui forment les polyèdres propres à engendrer un tel réseau, tandis que les cations qui détruisent ou altèrent le réseau sont appelés modificateurs (alcalino-terreux et alcalins).

Certains oxydes peuvent fonctionner suivant les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs, ils portent le nom d'oxydes intermédiaires.

- O lié à deux Si (O pontant)
- O lié à un Si (O non pontant)

NB : O = oxygène.

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
GeO ₂	PbO	Na ₂ O
B ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O
As ₂ O ₃	CdO	CaO
As ₂ O ₅	TiO ₂	BaO

Tableau 3 : La classification des principaux oxydes importants dans la pratique

Les figures suivantes montrent la différence entre la structure vitreuse et cristalline de la silice et la modification de la structure vitreuse par l'introduction d'un alcali (Na₂O) [3].

VERRES D'OXYDES

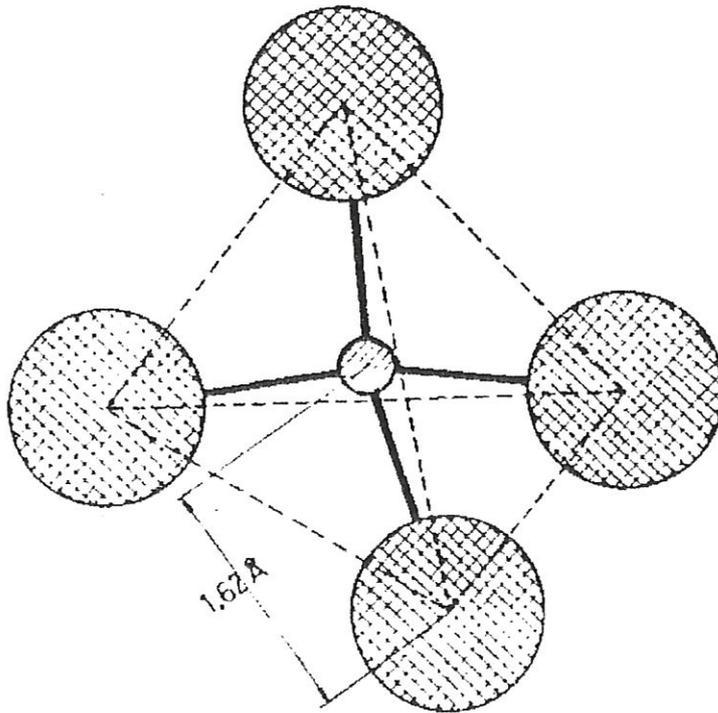


Figure 7 : Groupe tétraédrique SiO₂

⊗ Atome de silicium $R_{Si^{4+}} = 0.39 \text{ \AA}$

⊗ Atome d'oxygène $R_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$

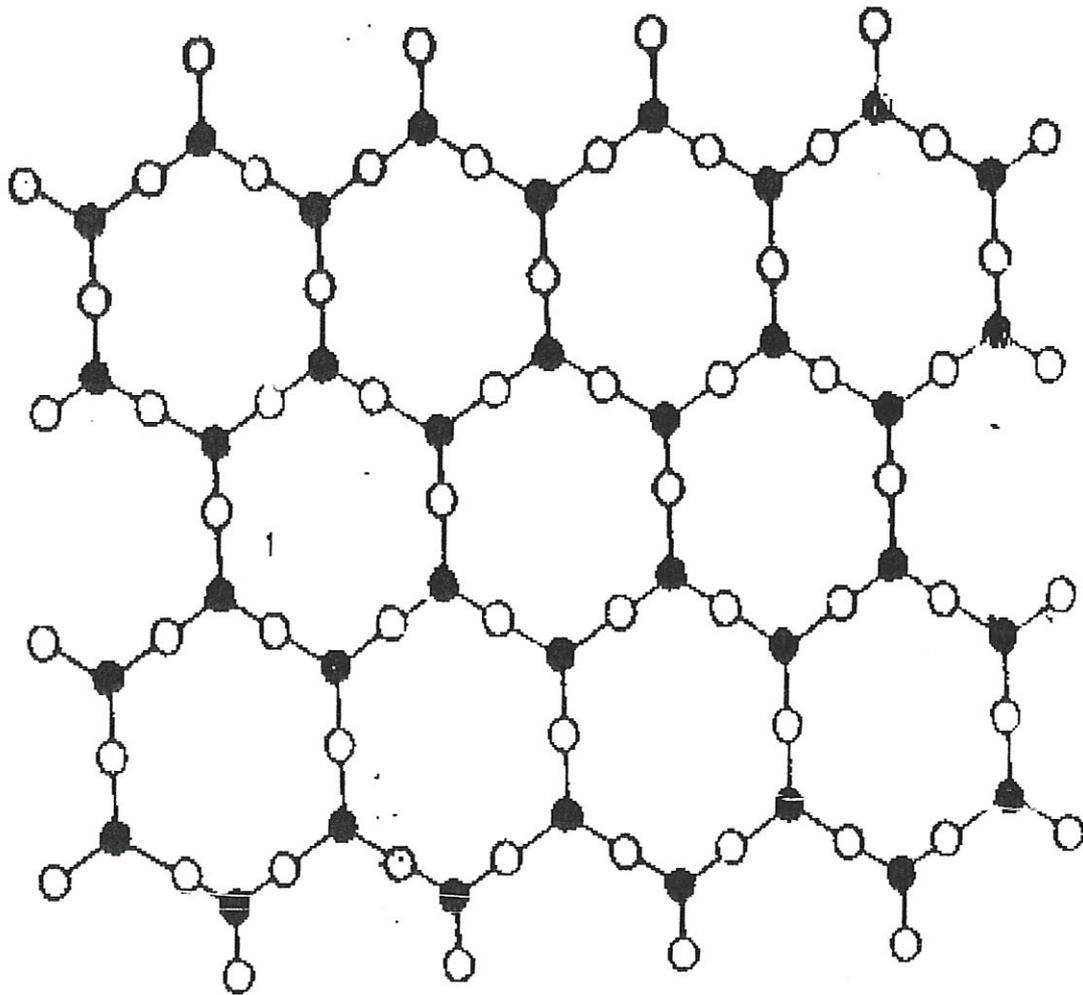


Figure 8 : représentation plane d'un réseau ordonné de SiO_2

- Atomes d'oxygène
- Atomes de silicium

La quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure 8.

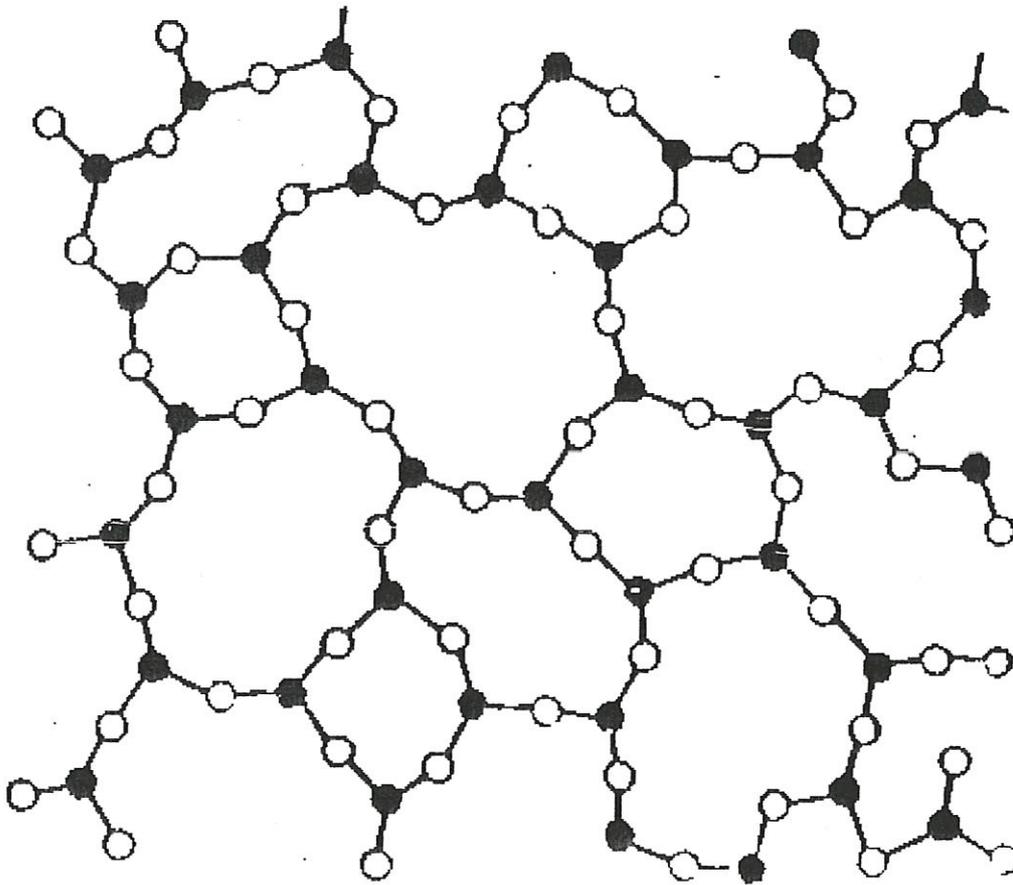


Figure 9 : représentation plane d'un réseau désordonné de SiO_2

- | | | | |
|---|--------------------|---------|-----------------------------------|
| ○ | Atomes d'oxygène | liaison | {
50% covalente
50% Ionique |
| ● | Atomes de silicium | | |

La quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure 9.

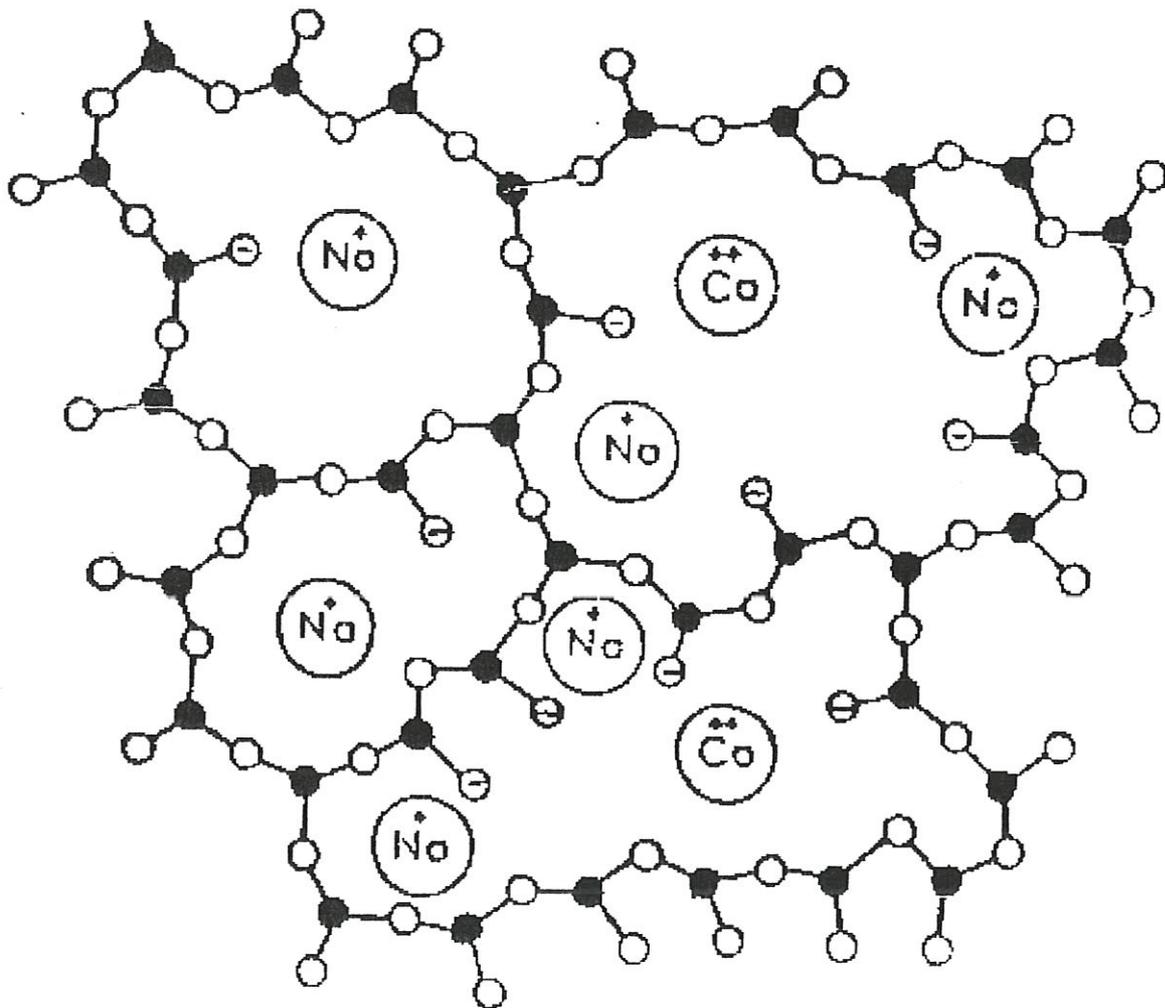


Figure 10 : Représentation plane d'un verre sodocalcique

- Atomes d'oxygène
- Atomes de silicium

$$\begin{aligned}
 RO^{2-} &= 1.32 \text{ \AA} \\
 RSi^{4+} &= 0.39 \text{ \AA} \\
 RCa^{2+} &= 1.06 \text{ \AA} \\
 RNa^{+} &= 0.98 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

La quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure 10.

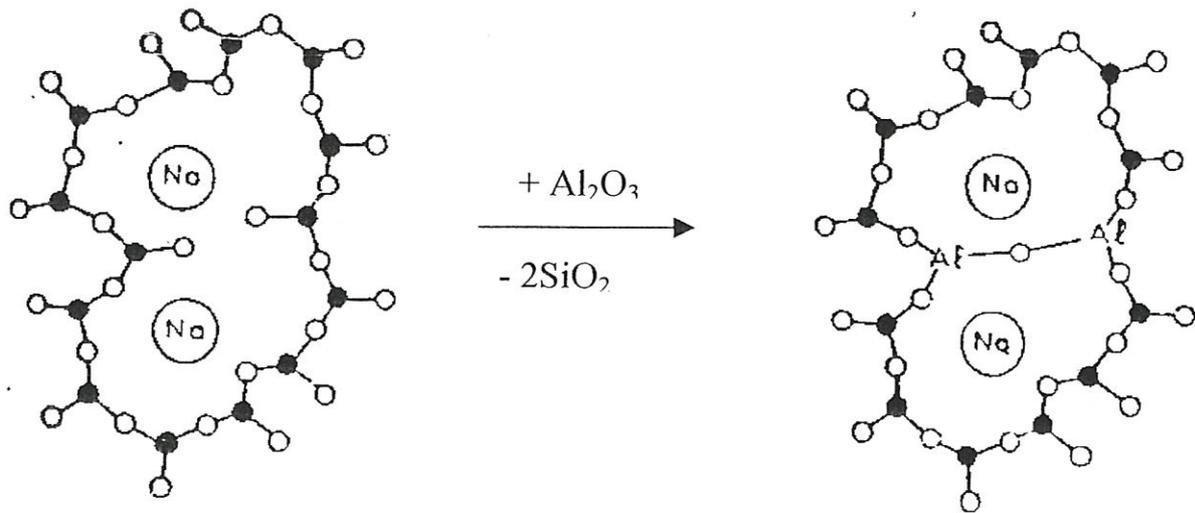


Figure 11 : Représentation schématique du remplacement de SiO_2 par Al_2O_3

- Atomes d'oxygène
- Atomes de silicium

$$\begin{aligned} \text{RO}^{2-} &= 1.32 \text{ \AA}^\circ \\ \text{RSi}^{4+} &= 0.39 \text{ \AA}^\circ \\ \text{RAl}^{3+} &= 0.57 \text{ \AA}^\circ \end{aligned}$$

La quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure 11.

1.3 Propriétés du verre

1.3.1 Introduction

Les verres constituent un ensemble extrêmement varié de produits dont les propriétés sont innombrables.

- La viscosité : une définition du verre peut être : « liquide infiniment visqueux ». Cette viscosité, variable en fonction de la température doit être connue et maîtrisée afin de travailler le verre (fusion, coulée, soufflage, recuisson...)
- Les propriétés thermiques : chaleur massique et dilatation thermique font du verre un bon isolant thermique ;
- Les propriétés chimiques : même très lentement, le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse ;
- Les propriétés mécaniques : le verre est fragile, mais avant de casser, il a un comportement élastique ;
- Les propriétés optiques : la plupart des verres sont transparents, mais tous interagissent avec la lumière ;
- Les propriétés électriques : à basse température, le verre est isolant. Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques.
- La tension superficielle : elle joue un rôle important dans les étapes de fabrication du verre.

1.3.2 La viscosité

La propriété probablement la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité, car de nombreux processus en dépendent.

Cette propriété sera donc traitée en premier lieu. Les autres suivront dans l'ordre où elles sont utiles au cours de la fabrication.

La viscosité pourra être définie comme un coefficient qui caractérise le frottement interne dans une substance déterminée. Si deux couches d'un fluide se déplacent parallèlement l'une par rapport à l'autre avec des vitesses différentes, il exerce entre elle une action qui tend à égaliser leur vitesse, si le gradient de vitesse perpendiculaire au plan de séparation des deux couches est dv/dx , la force qui agit sur la surface de contact S . s'appelle force de frottement interne, a pour valeur :

$$F = \eta S dv / dx.$$

η : La viscosité,

avec :

$$F/S = \sigma$$

σ : La déformation : $\sigma = \eta \varepsilon$,

Pour une force de 1 dyne et une vitesse de 1 cm/s, on aura une viscosité de 1 dyne .s.cm⁻²

C'est à dire un poise η (N.S.M⁻²)

1.3.2.1 Comportement de la viscosité en fonction de la température

A la température, ambiante, η est très élevée (environ 10¹⁹ poises) c'est à dire qu'elle représente un matériau fragile (voir la figure 11)

Lorsque la température augmente, η diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement, enfin plus lentement pour atteindre, aux températures habituelles de fusion (1400 à 1000°C), une valeur encore relativement élevée

d'environ 10^2 poises (à titre de comparaison, la viscosité de l'eau à 20°C est 10^2 poises).

De nombreux essais ont été effectués en vue de comprendre de façon formelle le comportement de la viscosité, pour des températures en dessous de T_g (état isoconfigurationnel : structure constante), le processus cinétique est décrit par le modèle d'Arrhenius Boltzman [16].

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_n}{KT}$$

Avec

K : constante de Boltzman

E_n : L'énergie d'activation

Ce modèle ne convient pas pour un verre fondu, c'est à dire pour des températures au-dessus de T_g (état métastable : liquide surfondu). D'autres travaux complémentaires ont été effectués par Vogel, Fulcher et Tamman qu'on abrège équation V.F.T.

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_n}{T - T_0} \right)$$

Avec T_0 est une troisième constante.

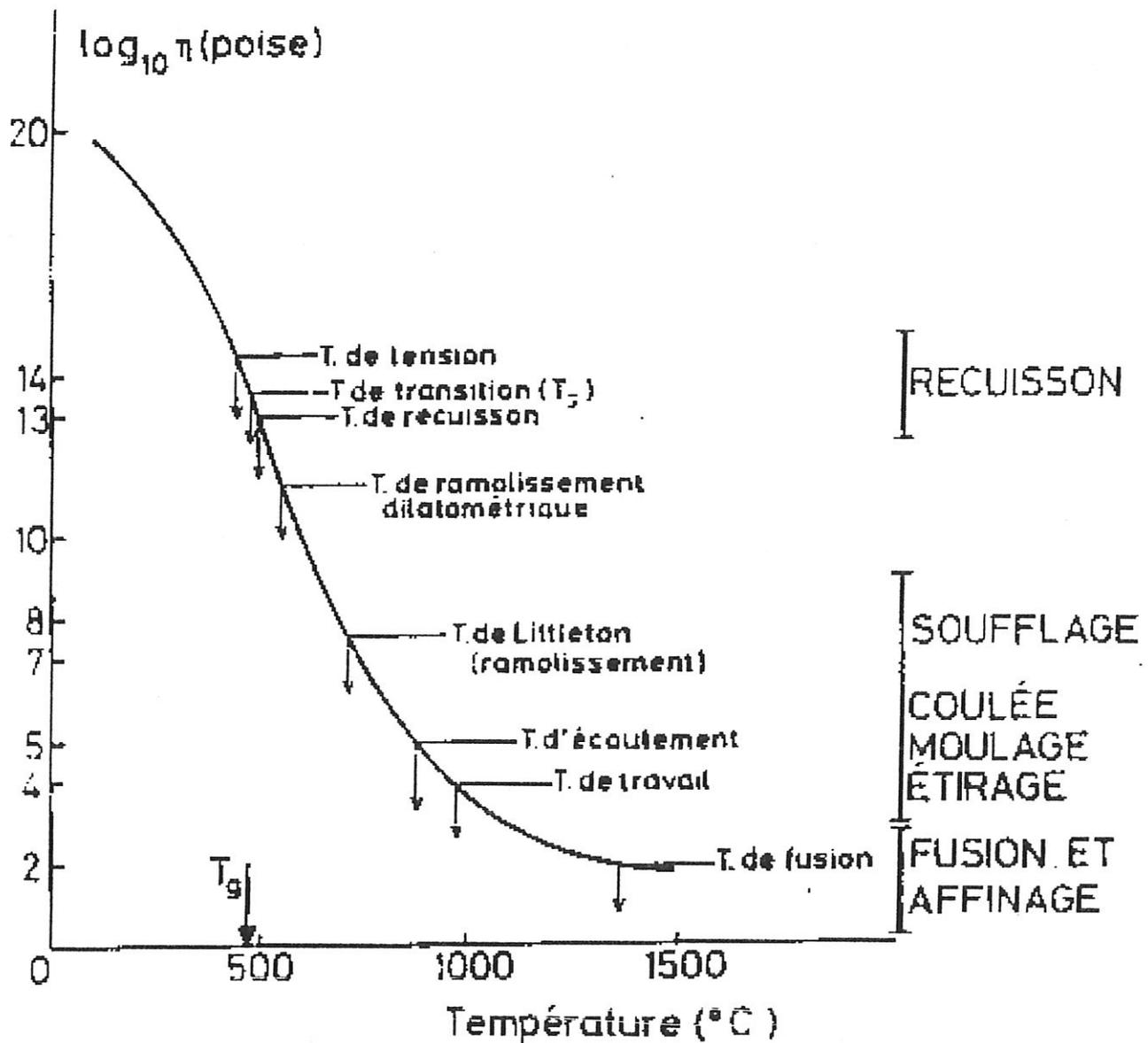


Figure 12 : Variation de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température.

On a indiqué la position des points fixes et les différents domaines des opérations techniques.

Points fixes

Comme dans la pratique, certains intervalles des viscosités ont une importance particulière, il a été convenu d'adopter une série de niveaux de viscosité standardisés (figure 11) un verre donné est alors caractérisé au point de vue de son comportement visqueux par les températures qui correspondent à ces niveaux standards et qui portent le nom de points fixes.

Ces points fixes sont donnés au tableau 4.

Désignation	Equivalent Anglo-saxon	Log η (poise)
Température de fusion	Melting point	2
Température de travail	Working point	4
Température de ramollissement	Softening	7,6
Température de ramollissement dilatométrique	Dilatometric point	11,3
Température de recuisson	Annealing point	13
Température de transition	Transition point	13-13,6
Température de tension	Strain point	14,5

Tableau 4 : définition des points fixes

I.3.2.2 Rôle de la viscosité lors de la fusion, affinage, façonnage et recuit d'un verre

Quelle que soit la nature du verre à obtenir, quelque soit le procédé de travail mis en œuvre, qu'il s'agisse de façonnage manuel ou de confection automatique d'étirage ou de laminage, la viscosité joue un rôle essentiel et déterminant.

A la fusion elle ralentit les réactions ; à l'affinage, elle freine l'élimination des bulles qui se sont dégagées au cours de la fonte ; au façonnage, elle s'oppose aux déformations que l'on imprime au verre et conserve celles acquises ; au recuit, elle contrarie le relâchement des tensions internes qui ont pris naissance par refroidissement brusque ou irrégulier en cours du travail et qu'il importe de faire disparaître afin d'assurer aux pièces leur solidité.

◆ La fusion

La fusion comporte l'ensemble des réactions qui, au départ des matières solides, donnent un bain liquide. La viscosité en ralentissant les diffusions en contrariant les déplacements moléculaires et le mélange des produits de dissolution ou de réaction rend difficile l'achèvement des réactions. Celles-ci ne pourront être suffisamment à l'état finement divisé et très intimement mélangées et si la température est assez élevée.

◆ L'affinage

De nombreuses réactions chimiques se produisent au cours du chauffage. Des gaz se libèrent dans le verre fondu et comme la viscosité de celui-ci est très élevée, il se forment des bulles qui n'atteignent pas la surface du bain de verre. Les gaz, provenant de l'air ambiant, et produits

lors des réactions chimiques ne sont donc pas éliminés du verre, ce qui affecte sa qualité et ses propriétés physico-chimiques.

Afin de remédier à ce problème, la température du verre est augmentée vers le milieu de la cuve de fusion afin de diminuer sa viscosité. On introduit dans ce bain « surchauffé » des agents d'affinage – essentiellement des nitrates, des sulfates et des oxydes –, qui se décomposent à haute température en libérant des gaz. Ces derniers forment des bulles plus grosses, qui atteignent plus facilement la surface du bain en entraînant avec elles des bulles plus petites.

La vitesse d'ascension des bulles de gaz obéit à la loi de Stocks :

$$F = 6\pi\eta rv$$

Où :

η : La viscosité

r : le rayon de la bulle

v : vitesse d'ascension.

La connaissance de la viscosité des verres permet donc de prévoir la température nécessaire à l'élimination des bulles d'un diamètre déterminé.

◆ Le façonnage

Le façonnage du verre ne peut s'effectuer qu'entre deux viscosités déterminées, un verre trop visqueux ne se déforme que très difficilement.

Les viscosités qui limitent la zone de façonnage (domaine du travail) varient évidemment avec les types de verres à produire, en relevant pour chacun de ces types, les températures entre lesquelles s'opère le façonnage et en établissant pour les verres utilisés les courbes (température-viscosité), il est possible de déterminer les viscosités qui conviennent aux différentes fabrications.

◆ **Le recuit**

Le recuit du verre est l'opération par laquelle on ramène à une valeur convenable, variable selon la nature des pièces, les tensions provoquées dans le verre lors de la fabrication.

La vitesse avec laquelle les tensions internes de verre disparaissent à une température déterminée varie avec la mobilité moléculaire de la masse, elle est inversement proportionnelle à la viscosité du verre à cette température.

La connaissance de la courbe de viscosité aux basses températures permet de prévoir le traitement théorique approprié pour assurer un meilleur recuit.

1.3.3 Propriétés thermiques des verres

Les propriétés thermiques sont directement liées aux changements de température. Ce sont essentiellement : la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique. Elles jouent un rôle important dans les applications pratiques.

◆ **La chaleur spécifique**

Elle mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température du corps (pour le verre à vitre $0,22 \text{ W/Kg/K}$) [18].

◆ **La conductivité thermique**

(On dit aussi conductibilité thermique) qui caractérise le rapport entre le flux thermique par unité de surface et la gradient de température (pour le verre à vitre $1,15 \text{ W/m}^2/\text{k}$). Jointe à La chaleur spécifique, elle détermine la vitesse de changement de température que peut subir le verre lors de la fabrication.

◆ **Le coefficient de dilatation**

Qui est le rapport ramené à une longueur d'unité entre l'allongement et l'élévation de température (pour le verre à vitre $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Les différences de dilatation avec la température produisent des contraintes d'origine thermique qui influencent radicalement les propriétés mécaniques des objets en verre.

I.3.4 Dilatation thermique

Lors de la fusion du verre, la viscosité est une des propriétés décisives, dans le processus de fabrication, à la fusion et au formage s'ajoute le refroidissement.

C'est à l'occasion de ce refroidissement qu'une autre propriété devient importante : la dilatation thermique, propriété qui avait déjà été mise en cause pour la détermination de la température de transformation. Elle doit donc être étudiée immédiatement après la viscosité.

Chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique, lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules.

Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non harmoniques) voient leur distance augmenter à cause de ces processus : cela signifie, lorsque la température s'élève, il se produit une dilatation dans les corps solides, les vibrations sont limitées par les liaisons fixes ce qui est moins le cas dans les liquides ; autrement dit, les liquides ont un coefficient de dilatation plus grand. On doit s'attendre à des phénomènes correspondants dans le cas de la fusion d'un verre.

Très généralement, la loi est que la dilatation thermique est alors multipliée par un facteur 3 environ.

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient moyen d'augmentation de longueur (coefficient de dilatation linéaire) ou encore par le coefficient d'augmentation moyen de volume (coefficient de dilatation cubique) :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

En général approximativement : $\beta = 3 \alpha$ est valable.

Exemple d'intérêt pratique

Dans la pratique, les coefficients de dilatation linéaire, ou cubique, sont en fonction de la température et l'on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré.

A titre d'exemple, le tableau 5 donne pour un verre courant le coefficient de dilatation moyen pour des intervalles de températures indiqués. Les verres pour lesquels $\alpha < 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sont appelés verres durs et ceux avec $\alpha > 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ des verres tendres.

$\alpha_{20/100}$	$\alpha_{20/200}$	$\alpha_{20/300}$	$\alpha_{20/400}$	$\alpha_{20/500}$
$8,9 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$9,35 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$9,85 \times 10^{-6}$

Tableau 5 : Valeurs moyennes du coefficient de dilatation linéaire ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) pour le verre 75% SiO_2 , 15 % Na_2O , 10% CaO . (% en poids).

1.3.5 Propriétés physiques du verre

Le verre est un matériau isotrope, c'est-à-dire que ses propriétés physiques et notamment ses propriétés optiques sont les mêmes, autour d'un point, dans toutes les directions. Il est fragile (faible résilience) mais élastique, ce qui confère une flexibilité réversible aux feuilles minces et aux

fil de verre. Il résiste bien à la compression et mal à la traction. On ne peut lui faire subir une quelconque déformation plastique à froid, car sa rupture intervient au terme de sa déformation élastique (absence totale de ductilité).

C'est un isolant électrique, thermique et phonique. À titre d'exemple, sa conductivité thermique, à la température ambiante, est inférieure d'un ordre de grandeur (rapport de 1 à 10 environ) à celle des corps cristallins de composition chimique identique.) [26/11]

Sa résistivité à la température ambiante est comprise entre 10¹⁸ et 10²⁰ W.cm ; elle décroît très vite avec la température, et les verres courants fondus sont d'assez bons conducteurs de l'électricité.

Les meilleurs vitrages isolants phoniques sont les glaces épaisses, bien plus efficaces de ce point de vue que les doubles vitrages.

Les verres sont chimiquement très peu réactifs. Les verres courants polluent toutefois légèrement l'eau chimiquement pure et sont attaqués par l'acide fluorhydrique [13]

1.3.5.1 Densité

Bien que la densité du verre n'ait pas une grande signification pratique pour les applications. En effet, on a besoin de cette valeur pour calculer d'autres propriétés et l'on peut, à partir de mesures de la densité, contrôler de façon simple la constante de la composition d'un verre [18/41].

Par définition, la densité ρ est la masse par unité de volume (masse volumique).

1.3.5.2 Indice de réfraction

Si un rayon lumineux passe de l'air, où sa vitesse est très voisine de la vitesse maximum C_0 , dans un verre, sa vitesse de propagation se trouve alors réduite à C , à la suite des échanges qui s'effectuent entre le rayonnement

lumineux et les ions qui composent le verre. Pour une incidence verticale de la lumière, la trajectoire du rayon lumineux n'est pas modifiée.

Mais, si l'incidence est oblique, il y a brisure du rayon lumineux au moment où celui-ci pénètre dans le verre. Ce phénomène peut être décrit par la loi de réfraction :

$$n = \frac{C_0}{C} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Dans cette équation, α et β désignent l'angle du rayon lumineux avec la normale respectivement dans l'air et dans le verre, et n représente l'indice de réfraction du verre.

Les verres courants possèdent un indice de réfraction de l'ordre de $n = 1,5$. Ainsi, pour un angle d'incidence $\alpha = 30^\circ$, l'angle β qui lui correspond vaut environ 20° . La réflexion totale pour $\sin \beta = 1/1,5 = 0,667$, c'est-à-dire : $\beta = 42^\circ$ [32].

1.3.6 Propriétés chimiques du verre

1.3.6.1 L'altération des verres

L'altération des verres et des vitraux est un sujet qui, depuis longtemps, fait l'objet de recherches qui ont pour objet principal d'aider à leur restauration.

Les premiers travaux portant sur le sujet sont ceux de Sir D. Brewster en 1863. Ils montrent que le phénomène d'iridescence observé sur un verre antique était provoqué par une succession de feuillets qui diffractent la lumière et la décomposent.

Les premières analyses chimiques réalisées sur des verres altérés ont montré [25] ce qui n'a pu être confirmé depuis, à savoir que les verres altérés étaient fortement hydratés en surface et il y avait un départ des oxydes

alcalins très importants, c'est la première mention de phénomène de lixiviation que nous connaissons.

Les découvertes suivantes ne datant que des années 1930 sont dues au professeur F. Raw, un géologue. Il observa lui aussi les fameuses altérations en feuillets qui débutaient dans les cavités hémisphériques à la surface du verre. Il remarqua aussi que ces cupules avaient tendance, au cours du temps, de se rejoindre pour donner au verre un aspect écaillé. Deux autres observations sont d'importance [20/22].

Il remarqua la grisaille fixée sur le verre avait tendance à protéger celui-ci, et qu'une élévation de la température avait tendance à augmenter le nombre de feuillets d'altération. A propos de ces feuillets, des auteurs se sont posés la question s'il ne serait pas un moyen de dater le verre archéologique.

De très importantes publications telles que celles de Brill et Hood [29] en 1961, qui ont émis cette hypothèse en étudiant la formation de ces figures en relation avec des cycles comparables à la succession des saisons. Mais il semble que cette hypothèse qui est bien confirmée par certains exemples soit complètement infirmée par d'autres feuillets se forment dans des conditions bien précises, en particulier, sur des éléments de verre enfouis dans des sols.

Pour essayer de comprendre les phénomènes d'altération des verres, il faut tenir compte de deux principaux paramètres :

- La composition des verres et ses défauts de structures ;
- Les caractéristiques des milieux d'enfouissement ou de conservation.

1.3.6.2 La composition du verre

Pour qu'un verre soit résistant à l'altération, il faut que sa composition respecte certaines règles qui ont pu être obtenues de manière empirique par le passé.

- Le rapport silice-oxydes alcalins : les alcalins utilisés comme fondants ont une réactivité chimique importante, c'est donc eux qui sont lixiviés les premiers. Mais on a constaté que les verres sodiques (Antiquité et Renaissance) étaient moins sujets à la lixiviation que les verres potassiques du moyen-âge.
- Le rapport Silice-Alcalino-terreux : Ces éléments destinés à stabiliser et à renforcer la structure du verre doivent être en quantité suffisante, sans toutefois avoir une proportion trop importante. En excès, ils facilitent la désagrégation du verre, car ils sont très solubles dans l'eau.
- Le rapport entre les alcalins et les alcalino-terreux : Les premiers qui constituent les fondants ne doivent pas se trouver en trop grande quantité par rapport aux seconds qui sont plus stabilisants. Les fondants ne doivent pas dépasser 20%, alors que les stabilisants doivent compter pour environ 15% de la composition du mélange vitrifiable.
- Les colorants utilisés : par exemple le manganèse qui en s'oxydant provoque la formation d'un voile opacifiant le verre.

Les défauts du verre ont eux aussi leur importance : il semble que des défauts de structure de taille minime telles des craquelures ou des bulles proches de la surface constituent un terrain favorable au développement de l'altération. Ces défauts de structure dépendant, en grande partie, de l'histoire thermique du verre, des auteurs ont remarqué la bonne influence du recuit qui permet de supprimer les défaut de surface en apportant un poli au verre, ainsi qu'une diminution des tensions de surface.

❖ Les conditions de conservation

Un verre en général, et un vitrail en particulier, sont sujet à des agressions continues dès leur mise en place [21]. Parmi ces attaques, on peut citer :

- Les phénomènes météorologiques : la pluie, le vent, la grêle ...
- Les actions humaines : guerres, vandalisme, mais surtout depuis un siècle les émanations industrielles, les émanations dues à la combustion des hydrocarbures qui ont remplacé celles liés à la combustion du bois et de ses dérivés.
- Les compagnes de restauration qui occasionnent quelquefois des dégâts importants ou des erreurs lors de la repose (vitraux posés à l'envers)
- Le dépôt dans un sous-sol humide.

I.3.6.3 Etude de la corrosion du verre

Sur un plan plus général, la surface est le lieu privilégié de la modification chimique et d'initiation de fissure. Dans ce domaine, les études doivent porter sur l'altération des verres. La corrosion des verres par l'eau atmosphérique ou liquide est l'exemple le plus connu de genèse d'une couche altérée poreuse. En ce sens, la couche d'altération poreuse est la manifestation de mécanismes complexes et multiples ayant lieu lors de l'attaque de la surface du verre.

Etant donné l'importance de ce sujet, une action toute particulière a été initiée sur les mécanismes d'altération, la formation et la caractérisation des couches d'altération. Il paraît vraisemblable que le moteur de la corrosion est la diffusion de l'eau moléculaire. Cette corrosion conduit à une altération dont les mécanismes chimiques (dépolymérisation du réseau de déposition sélective) sont mal connus. D'autre part, les caractéristiques textuelles de la couche d'altération sont aussi peu connues. Un suivi de la formation de la

couche ellipsométrie spectroscopique est prévu. L'état de contrainte de cette couche n'a pas été analysé.

La corrosion des verres a, le plus souvent, été étudiée de façon globale. Certains investigateurs ont cherché à évaluer soit la perte en masse du matériau solide, soit la composition du bain d'attaque au cours du temps, c'est la cinétique de l'attaque [27].

L'évolution de la porosité de la couche, les vitesses de diffusion des différentes espèces ioniques qui nous intéressent.

Une première approche de l'étude couche de corrosion aux premiers instants de l'attaque acide a été effectuée par ellipsométrie spectroscopique. Elle montre que le gel formé est différent dans sa texture des gels obtenus au laboratoire par la méthode sol-gel. On constate leur porosité globale est plus faible et que leur distribution poreuse est décalée vers des pores un peu plus grands.

L'effet du séchage est très important et l'on constate la quasi-conservation de la porosité par séchage hypercritique à l'alcool ou au CO₂ mais au contraire, l'affaissement de la texture par séchage classique.

Les mesures dans le bain nécessitent une transformation de l'ellipsiomètre, le second volet de ce travail est la mise en œuvre des techniques d'adsorption-désorption d'azote afin de déterminer la distribution poreuse dans la couche corrodée.

Il est bien entendu important de réaliser les analyses sur les mêmes échantillons qui ont servi en ellipsométrie en adsorption-désorption d'azote. Les résultats obtenus montrent, par exemple, l'existence d'une double couche dans le cas du sodium (plus riche que le verre sain à la surface, plus pauvre que le verre sain en sous-couche). Le comportement est différent pour les autres composants : calcium, silicium.

Enfin, nous avons analysé les différents bains de corrosion afin de relier les résultats de toutes les techniques et de décrire complètement la cinétique de début d'attaque.

Plusieurs projets du groupe matériaux sont liés aux autres aspects du thème de la corrosion, l'altération et la fissuration des verres [30].

- Le processus de fracture de milieux hétérogènes est le sujet d'étude sur une grande gamme d'échelles de temps (voir la section instrumentation nanophysique)
- La fissuration chimique sans contrainte est un aspect qui n'a pas été intégré dans les critères de sélection des verres de confinement, et qui mérite une étude systématique.
- L'action combinée de contraintes et d'agression chimique présente une autre problématique. Les gels de silice peuvent apporter nombre d'informations par le fait qu'ils développent de très importantes surfaces, ils peuvent mettre en évidence des effets qui resteraient non-détectés avec la silice dense.
- Une matrice verre qui serait soluble lentement dans l'eau de mer aurait des applications utiles pour la dispersion de produits chimiques.

Enfin, la méthode de confinement dans un matériau poreux exige la compréhension de l'action de la pression isostatique sur des poreux. L'étude de la densification aérogel et leurs propriétés mécaniques apporte des informations sur la modification des liaisons entre agrégats, en fonction du degré de porosité, de la pression.

I.3.6.4 Durabilité chimique

Le verre se distingue par sa grande durabilité vis-à-vis de presque tous les produits chimiques aux températures normales.

Sans cette propriété, la grande étendue des applications du verre serait impensable.

De tous les réactifs les plus connus, seul l'acide fluorhydrique exerce sur le verre une attaque décelable immédiatement, au cours de laquelle le constituant principal du verre se trouve mis en solution suivant la réaction :



Il est intéressant de voir que la durabilité chimique du verre a joué un rôle important dans l'histoire des sciences, comme l'a décrit Mellor [42]. Ainsi Boyle en 1666 rapportait que, par distillation de l'eau dans un récipient de verre, il se forme une poudre blanche et qu'on peut répéter très souvent la distillation «sans que le liquide ne se lasse de donner de la terre blanche ». Boyle en concluait «l'eau pouvait être presque complètement transformé en terre », ce qui pouvait être considéré comme la preuve que les quatre éléments fondamentaux : le feu, l'eau, l'air et la terre, pouvaient se convertir les uns dans les autres.

Ce n'est que cent ans plus tard que Lavoisier, et très peu de temps après Scheele, ont pu démontrer que la terre ainsi apparue correspondait à la perte de poids du récipient de verre ; ainsi, pour la première fois, des résultats scientifiques prouvaient que le verre n'était pas insensible vis-à-vis de l'eau [33] .

La durabilité des verres vis-à-vis des solutions aqueuses, que l'on observe cependant souvent, est seulement apparente ; en effet, d'une façon

très générale, le verre n'est pas stable vis-à-vis des solutions aqueuses, bien que dans tous les cas il se produisent des réactions. Mais le plus souvent les vitesses de réaction sont si faibles que les verres se montrent pratiquement résistants. Ajoutons encore, comme cela sera montré plus loin, que la durabilité chimique des verres s'améliore généralement à l'usage.

On pourrait facilement considérer d'abord les réactions entre le verre et l'eau pure. Cependant, dans ce cas, les conditions sont un peu compliquées et c'est pourquoi on doit commencer par le comportement du verre vis-à-vis des solutions aqueuses acides.

Celles-ci sont caractérisées par la présence respective d'ions H^+ ou H_3O^+ dans lequel les sites sont occupés par les ions des modificateurs de réseau : par exemple, dans un verre sodocalcique, les ions Na^+ et Ca^{2+} . Entre l'ion H^+ et le réseau acide il ne se produit aucune réaction, puisque les constituants sont insérés si fortement qu'il n'existe pratiquement aucune possibilité de migration dans l'eau. Par contre, les modificateurs de réseau disposent d'une certaine liberté de mouvement, pouvant migrer d'un site à un autre et pouvant aussi passer dans la solution qui les entoure, si celle-ci avoisine un site. Toutefois dans ce processus, que l'on désigne aussi par diffusion, la condition d'électroneutralité dans un très petit volume doit être remplie.

Cela peut avoir lieu à l'intérieur du verre par migration des cations, tandis qu'à l'interface verre-solution l'ion H^+ peut remplacer le modificateur de réseau. Il y a par conséquent, un échange d'ions dans lequel le verre s'appauvrit préférentiellement en alcalins, à des températures allant jusqu'au ramollissement.

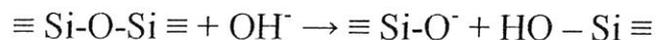
En étudiant par spectroscopie infrarouge « l'eau » immigrée, des essais effectués jusqu'à 80° ont montré que, dans un verre sodocalcique, une

molécule d'eau pénètre par migration en même temps que trois ions H^+ , ce qui avait été déjà souvent supposé par des auteurs antérieurs.

L'attaque du verre par des solutions acides est donc déterminée par la diffusion. Ainsi la quantité d'alcalins qui émigrent d'une plaque de verre décroît en fonction de la racine carrée du temps, de sorte que la durabilité chimique du verre s'améliorera au cours du temps.

En général, la quantité lixiviée, et donc la diminution de la concentration en ions H^+ suffisante pour l'échange d'ions. Si la valeur du PH ne devient pas très voisine de la neutralité, ce processus sera indépendant de la force et de la nature de l'acide.

L'attaque par les solutions alcalines est régie par un autre mécanisme. Dans les solutions alcalines, l'ion OH^- est déterminant ; il a la possibilité de réagir avec le réseau suivant la réaction :



Il apparaît par conséquent une coupure du réseau qui, dans des conditions appropriées, peut conduire jusqu'à la formation d'anions d'acide silicique simple soluble, à faible poids moléculaire. Cela signifie une dissolution complète du verre. Il y a alors une véritable réaction chimique pour laquelle on peut appliquer les lois correspondantes, ce qui signifie notamment que la solubilité du verre est plus importante lorsque la valeur du PH croît. Il en résulte en même temps une loi simple en fonction du temps [6].

Les deux mécanismes décrits jusqu'ici sont faciles à concevoir globalement. Mais il est autrement si on considère l'action de l'eau pure sur le verre.

Le processus qui déclenche l'attaque est tout d'abord un échange ion alcalin- H^+ . Celui-ci a pour conséquence une diminution du nombre des ions H^+ de l'eau qui devient alcaline et qui provoque une coupure du réseau, et par conséquent une dissolution du verre. On peut représenter l'attaque par l'eau comme un mécanisme combiné dans lequel il y aura prépondérance de l'un ou de l'autre des cas limites, en fonction de la composition du verre et de la température.

Le verre est stable vis-à-vis des liquides organiques. Quelques composés comportant des groupes OH forment une exception ; ceux-ci en présence de solutions aqueuses faiblement alcalines, provoquent une attaque importante du verre ; la cause en est la formation de complexes du silicium très solubles surtout avec les composés aromatiques ortho-oxy, par exemple la pyrocatechine 1-2 : $[Si(C_6H_4O_2)_3]^{2-}$. Le pyrogallol, l'acide gallique et le tanin agissent de façon analogue ainsi que, d'après Bacon et Raggon [23], les citrates, gluconates, oxalates, tartrates, et malonates.

On a considéré jusqu'ici les conditions dans le système verre-liquide. Le système verre-gaz est aussi d'un grand intérêt pratique ; avec l'air comme gaz on le phénomène d'altération atmosphérique.

Dans l'air, il y a de la vapeur d'eau qui est d'abord absorbée à la surface du verre. Les molécules d'eau qui se trouvent alors à la surface du verre ont, en principe, les mêmes possibilités de réaction que dans le système verre-eau liquide, mais normalement la pellicule d'eau qui se trouve sur le verre n'a qu'une épaisseur de quelques couches moléculaires, si bien que les phénomènes sont petits et négligeables.

Mais il en est autrement si l'humidité de l'air est voisine du point de rosée ou si même de petites quantités d'eau se condensent sur le verre. Les réactions décrites ci-dessus peuvent alors être plus significatives.

Si les conditions extérieures changent dans le sens d'une humidité plus faible de l'air, par exemple par élévation de la température, l'eau s'évapore de la surface, l'alcalinité se trouve soudain renforcée et cela conduit à une attaque importante de la surface. Celle-ci peut alors devenir irisée ou mate.

Les derniers phénomènes décrits jouent dans la pratique un rôle important surtout dans le transport du verre. Les phénomènes concernant les vitres exposées aux intempéries ne sont pas aussi dangereux, car pendant la pluie la couche enrichie en alcalin est lavée, si bien qu'il ne reste véritablement que l'échange ionique pur, ce qui conduit même à une amélioration de la surface en fonction du temps.

I.3.7 Relation propriétés-composition

Du fait de leur structure non cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés caractéristiques.

La dépendance de la température est typique ; ils ne possèdent pas de point de fusion net, mais par élévation de température se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux. Leurs caractéristiques mécaniques se modifient progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux.

Comme les liquides ils sont isotropes et homogènes (aux séparations de phases près) : leur composition, comme celle des solutions, peut varier dans des limites étendues.

Les verres sont des solides hors-équilibre, ils possèdent un excédent énergétique emmagasiné variable d'où l'importance de l'histoire thermique et des conditions de stabilisation dans la définition précise de certaines propriétés.

Les propriétés sont de deux types principaux : celles qui sont liées à la

structure et celles qui dépendent seulement de la composition.

Parmi celles sensibles à la structure et aux impuretés, on peut citer en particulier les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes « pertes » (diélectrique, viscoélastiques).

Les propriétés non liées à la structure sont celles qui dépendent en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins.

Dans cette catégorie, on peut ranger la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique, etc. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue

Pour des propriétés sensibles à la structure. On a proposé des relations d'additivité en traitant le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété. Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes où pour des raisons pratiques, on cherche souvent à prévoir par le calcul les propriétés d'un verre complexe à partir de la composition.

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme :

$$X = \sum_i C_i X_i$$

Où les C_i sont des coefficients de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant et les X_i les « facteurs » représentant la contribution à la propriété X d'un composant donné :

$$\text{Propriété} = \sum (\text{coefficients}) \times (\text{facteurs}) [43]$$

On utilise souvent des formules du type $X = A + \sum_i C_i X_i$ ou des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc.).

Le tableau 6 rassemble des composantes X_i permettant le calcul de quelques propriétés des verre à base d'oxydes indiqués.

Oxyde	Volume spécifique V $\times 10^6$ ($\text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$)	Coefficient de dilatation linéaire $\alpha \times 10^8$ ($^\circ\text{K}^{-1}$)	Module d'Young E $\times 10^8$ (Nm^{-2})	Capacité calorifique C_p ($\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Conductivité thermique $K_T \times 10^3$ ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$)
SiO ₂	5,35	2,67	7,0	8,00	12,85
B ₂ O ₃	5,26	0,33	–	9,51	6,66
P ₂ O ₅	3,92	6,67	–	7,96	–
LiO	–	6,67	–	–	–
NaO	3,85	33,3	6,1	11,2	-5,40
K ₂ O	3,57	28,33	4,0	7,78	2,44
MgO	2,63	0,33	4,0	10,21	24,79
CaO	3,03	16,67	7,0	7,96	13,27
BaO	1,43	10,0	7,0	2,81	1,93
Al ₂ O ₃	2,44	16,67	18,0	8,68	15,57
TiO ₂	–	13,67	–	–	–
ZnO	1,69	6,00	5,2	5,22	8,46
PbO	1,04	13,0	4,6	2,14	3,18

Tableau 6 : Exemples de facteurs X_i pour calcul des propriétés des verres d'oxydes à partir de la composition pondérale [8].

II. MATERIAU ETUDIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Matériau étudié

Le matériau étudié dans ce travail est un verre d'oxyde à base de Ba, Sr et Zn élaboré par Satha [4/7/12], la composition des différents échantillons est donnée au tableau 7.

Verre N°	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	BaO (%)	SrO (%)	ZnO (%)	As ₂ O ₃ (%)
1	52	04	06,4	07	30	00	00	0,6
2	57	04	06,4	07	25	00	00	0,6
3	59	05	07,4	08	20	00	00	0,6
4	56,8	05	05	05	25	00	02,6	0,6
5	51,8	05	05	05	30	00	02,6	0,6
6	53,8	03	10	10	00	20	02,6	0,6
7	50,8	03	10	08	00	25	02,6	0,6
8	50	03	08	07	00	29	02,4	0,6

Tableau 7 : les compositions en pourcentage pondéral (Wt %)

Pour les mesures dilatométriques, nous avons découpé des barreaux parallélépipédiques de longueur 4 cm environ avec les deux faces de contact avec les tiges du dilatomètre bien polis.

Pour les mesures d'indice de réfraction, des petits disques ont été façonnés et bien polis à l'oxyde de cérium (CeO₂).

Enfin, des petits morceaux de quelques dizaines de grammes (remplissant le volume de l'enceinte du pycnomètre) ont été découpés pour les mesures des densités.

Remarque : Les densités et les indices de réfraction ont été mesurés par H. Satha à l'Institut Européen du Verre, Belgique.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 La dilatométrie

Les essais de la dilatation thermique ont été effectués sur un dilatomètre type Adamel Lhomargy avec une vitesse de chauffe de 1°C/mn sur les différentes compositions.

Les courbes de dilatation thermiques sont données dans le chapitre III (résultats et discussion)

II.2.1.1 Introduction

La dilatométrie est une méthode d'investigation qui permet de suivre au cours d'un cycle thermique, la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps [18]

La connaissance des variations dimensionnelles en fonction de la température est nécessaire à tous ceux qui utilisent des matériaux aussi variés que les métaux et alliages métalliques, les composés réfractaires comprimés et frittés, les verres, les produits céramiques, les matériaux composites, les matières plastiques, etc...

Les dilatomètres à microprocesseur de la série DI 22 permettent de tracer avec une grande précision la courbe directe de dilatation d'un échantillon de longueur initiale l_0 .

$$\frac{\Delta L_{ech}}{L_0} = f(\theta)$$

II.2.1.2 Instructions préliminaires

La fourniture comprend :

- Un bâti sur lequel repose l'enceinte thermique ;
- Un clavier équipé d'un afficheur alphanumérique ;
- Une table traçante numérique format DIN A3 ;
- Une enceinte thermique ;
- Un support échantillon et son poussoir ;
- Divers accessoires.

Le dilatomètre est lié à un ordinateur géré par un logiciel (Logidil).

II.2.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction a été mesuré par le réfractomètre d'Abbe sur les différents échantillons et le résultat de ces mesures est donné au chapitre III tableau 17.

II.2.3 Densité

Les mesures de la densité ont été obtenues par Accupyc 1330 pycnomètre (voir annexe D).

Plusieurs essais sont réalisés sur chaque composition et une valeur moyenne est considérée, comme le montre l'exemple de calcul donné en annexe C, et l'ensemble de ces résultats est donné au chapitre III.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Résultats

- Dilatation thermique

Les courbes de dilatation thermique sont représentées par les figures 1 jusqu'à 8, ainsi que Alpha vrai et Alpha moyen sont donnés aux tableaux 1 jusqu'à 8.

A partir de ces courbes, le coefficient de dilatation, la température de transition vitreuse et la température de ramollissement ont été déterminés.

Les résultats sont rassemblés au tableau 16.

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0002949	9,687e-006	9,829e-006
100	0,0007909	9,778e-006	9,887e-006
150	0,001293	1,018e-005	9,947e-006
200	0,001810	1,067e-005	1,006e-005
250	0,002354	1,109e-005	1,023e-005
300	0,002934	1,198e-005	1,048e-005
350	0,003549	1,258e-005	1,075e-005
400	0,004172	1,324e-005	1,098e-005
450	0,004846	1,369e-005	1,127e-005
500	0,005581	1,655e-005	1,163e-005
550	0,006892	1,246e-005	1,3e-005
600	0,006588	-9,394e-005	1,136e-005

Tableau 8 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 1

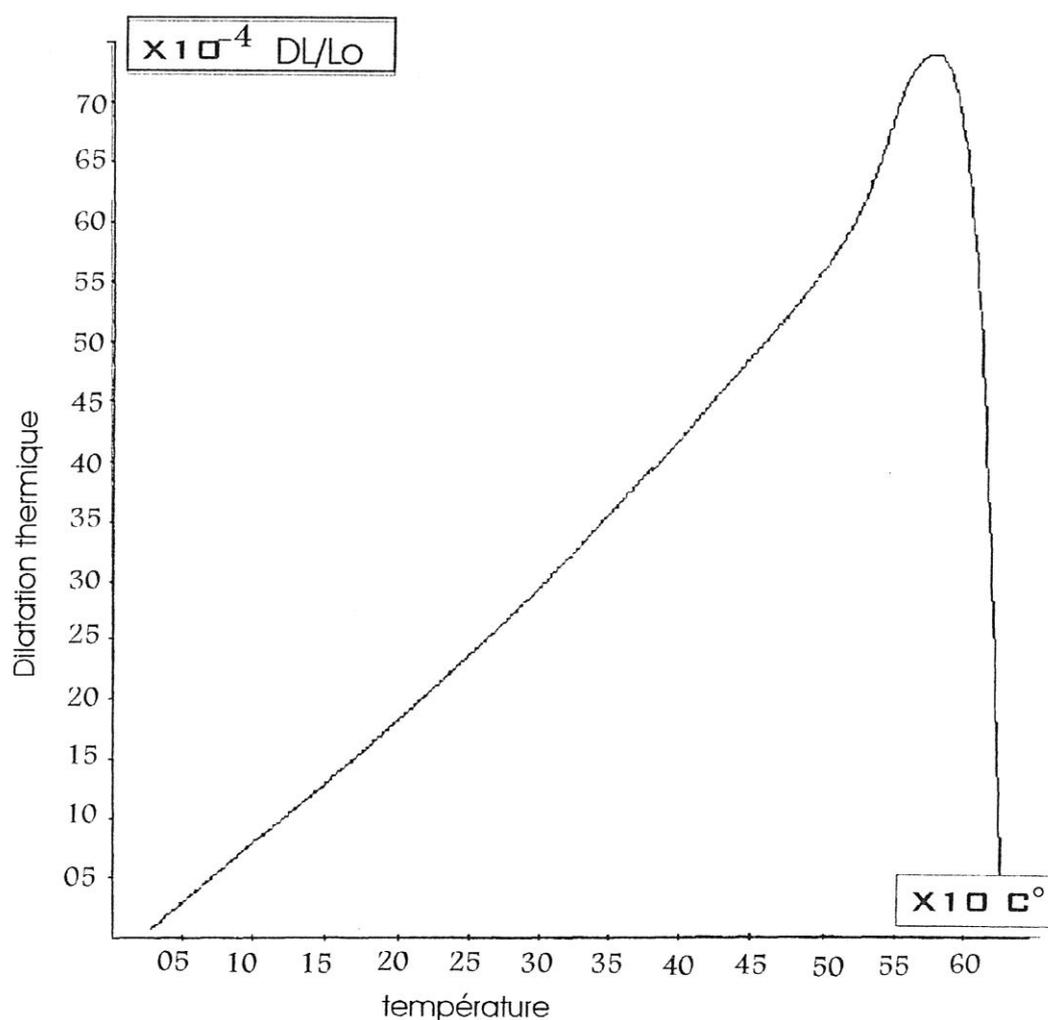


Figure 13 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 1

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0003238	1,068e-005	9,079e-005
100	0,0008654	1,06e-005	9,082e-005
150	0,001397	1,061e-005	9,074e-005
200	0,001932	1,076e-005	1,074e-005
250	0,002478	1,096e-005	1,077e-005
300	0,003033	1,13e-005	1,083e-005
350	0,003612	1,171e-005	1,094e-005
400	0,004210	1,213e-005	1,108e-005
450	0,004821	1,239e-005	1,121e-005
500	0,005449	1,252e-005	1,135e-005
550	0,006130	1,698e-005	1,157e-005
600	0,007798	5,215e-005	1,345e-005

Tableau 9 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 2

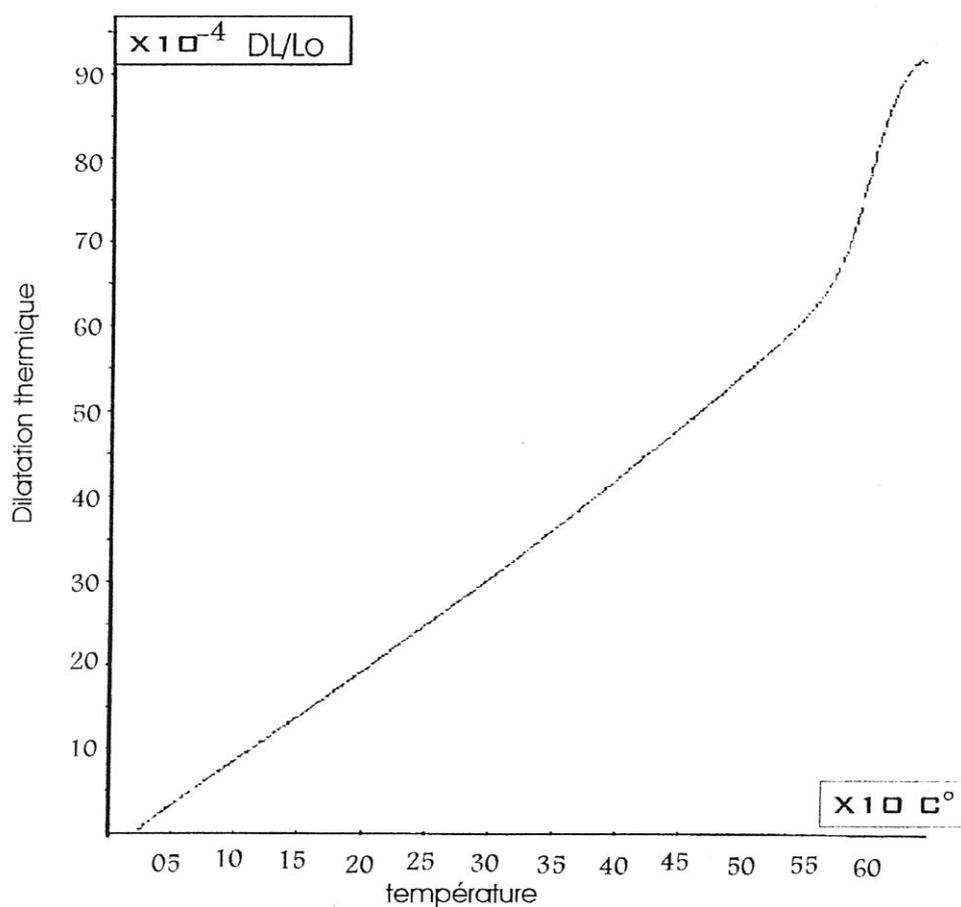


Figure 14 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 2

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0002830	9,505e-006	9,432e-006
100	0,0007631	9,619e-006	9,538e-006
150	0,001449	9,919e-006	9,608e-006
200	0,001755	1,01e-005	9,752e-006
250	0,002255	1,039e-005	9,803e-006
300	0,002795	1,114e-005	9,984e-006
350	0,003366	1,163e-005	1,02e-005
400	0,003966	1,187e-005	1,044e-005
450	0,004579	1,294e-005	1,065e-005
500	0,005306	1,856e-005	1,105e-005
550	0,006675	2,069e-005	1,259e-005

Tableau 10 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 3

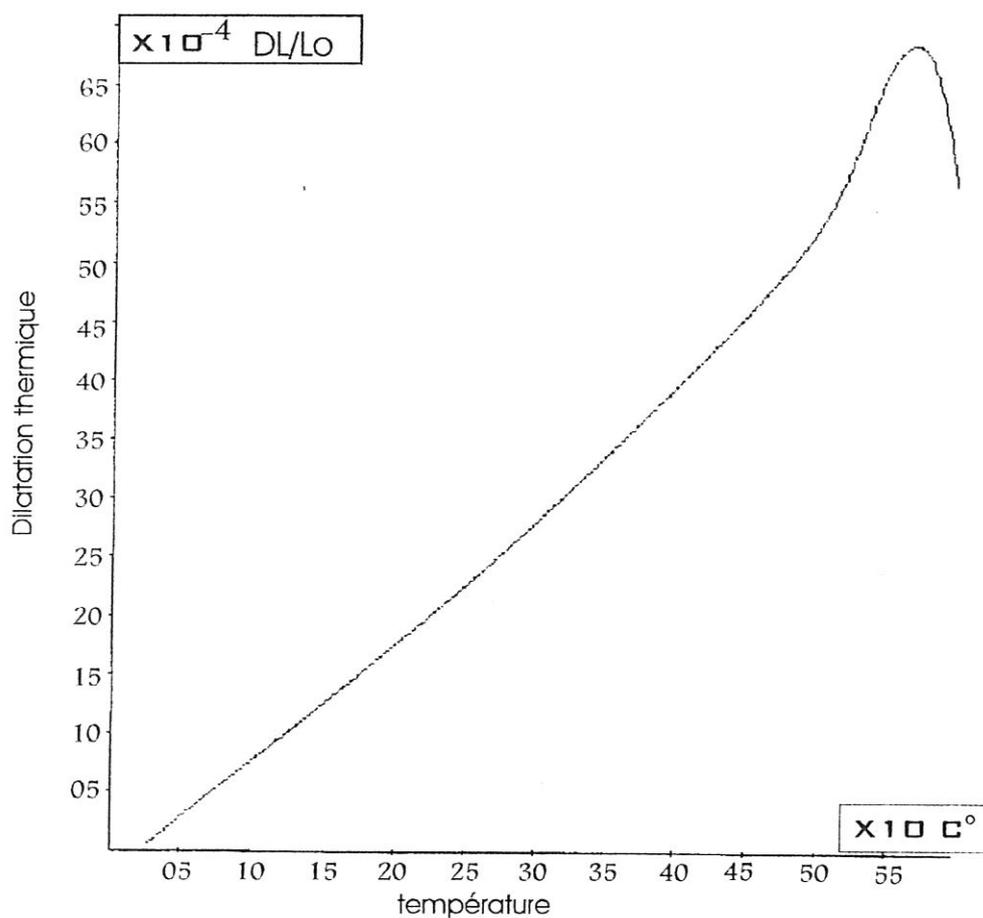


Figure 15 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 3

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0002519	8,103e-006	8,396e-006
100	0,000679	9,025e-006	8,488e-006
150	0,001101	8,478e-006	8,47e-006
200	0,001527	8,672e-006	8,484e-006
250	0,001963	8,877e-006	8,534e-006
300	0,002423	9,773e-006	8,655e-006
350	0,002930	1,026e-005	8,88e-006
400	0,003456	1,07e-005	9,094e-006
450	0,003994	1,111e-005	9,288e-006
500	0,004560	1,13e-005	9,5e-006
550	0,005176	1,709e-005	9,766e-006
600	0,006440	1,461e-005	1,11e-005

Tableau 11 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 4

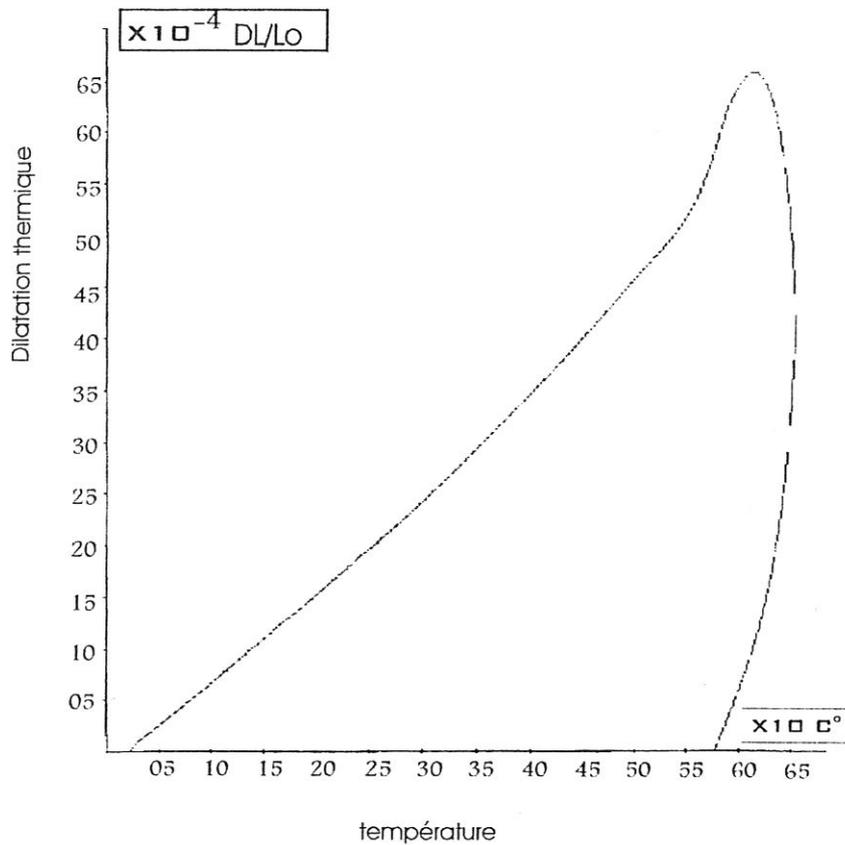


Figure 16 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 4

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0002597	8,535e-005	8,656e-006
100	0,0007032	8,968e-005	8,79e-006
150	0,001137	8,957e-005	8,745e-006
200	0,001594	9,277e-005	8,854e-006
250	0,002061	9,648e-005	8,96e-006
300	0,002562	1,028e-005	9,151e-006
350	0,003088	1,085e-005	9,357e-006
400	0,003639	1,135e-005	9,578e-006
450	0,004204	1,142e-005	9,777e-006
500	0,004805	1,237e-005	1,001e-005
550	0,005536	2,028e-005	1,045e-005
600	0,006808	1,249e-005	1,174e-005

Tableau 12 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 5

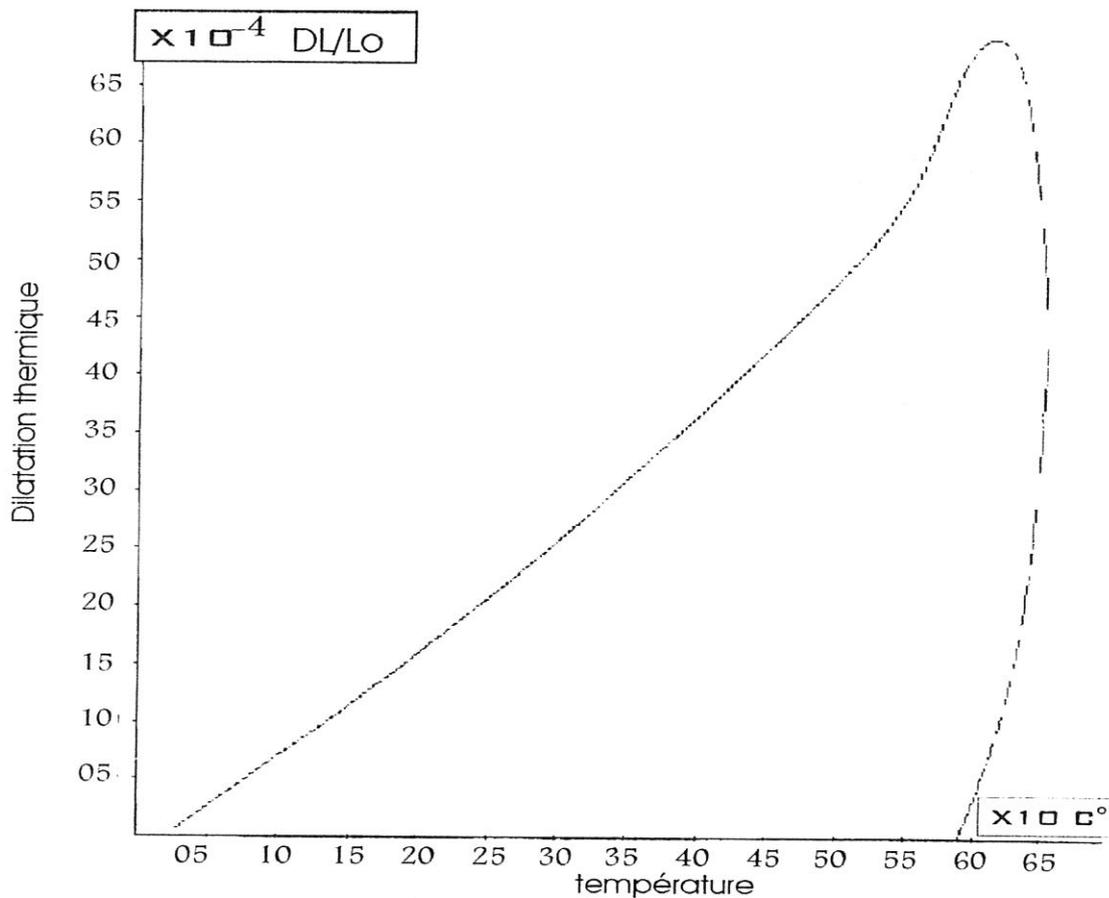


Figure 17 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 5

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0003149	1,043e-005	1,05e-005
100	0,0008519	1,065e-005	1,065e-005
150	0,001390	1,106e-005	1,069e-005
200	0,001973	1,184e-005	1,096e-005
250	0,002572	1,222e-005	1,118e-005
300	0,003208	1,34e-005	1,146e-005
350	0,003897	1,411e-005	1,181e-005
400	0,004606	1,463e-005	1,212e-005
450	0,005351	1,532e-005	1,244e-005
500	0,006187	2,046e-005	1,289e-005
550	0,007588	1,429e-005	1,432e-005
600	0,003041	-0,0002645	5,244e-006

Tableau 13 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 6

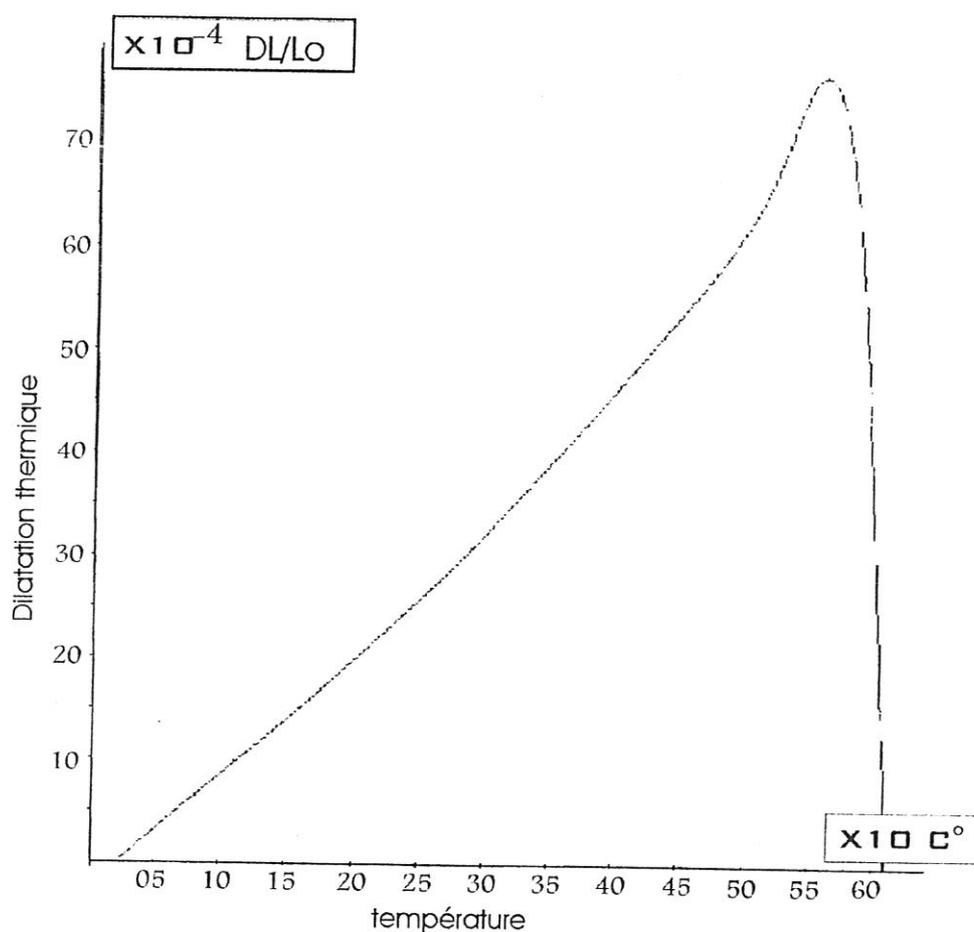


Figure 18 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 6

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0003432	1,118e-005	1,144e-005
100	0,0008187	8,68e-006	1,023e-005
150	0,001329	1,078e-005	1,023e-005
200	0,001890	1,147e-005	1,05e-005
250	0,002472	1,201e-005	1,075e-005
300	0,003091	1,286e-005	1,104e-005
350	0,003758	1,356e-005	1,139e-005
400	0,004449	1,413e-005	1,171e-005
450	0,005170	1,476e-005	1,202e-005
500	0,005948	1,689e-005	1,239e-005
550	0,007137	2,998e-005	1,347e-005
600	0,006454	-0,0001051	1,131e-005

Tableau 14 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 7

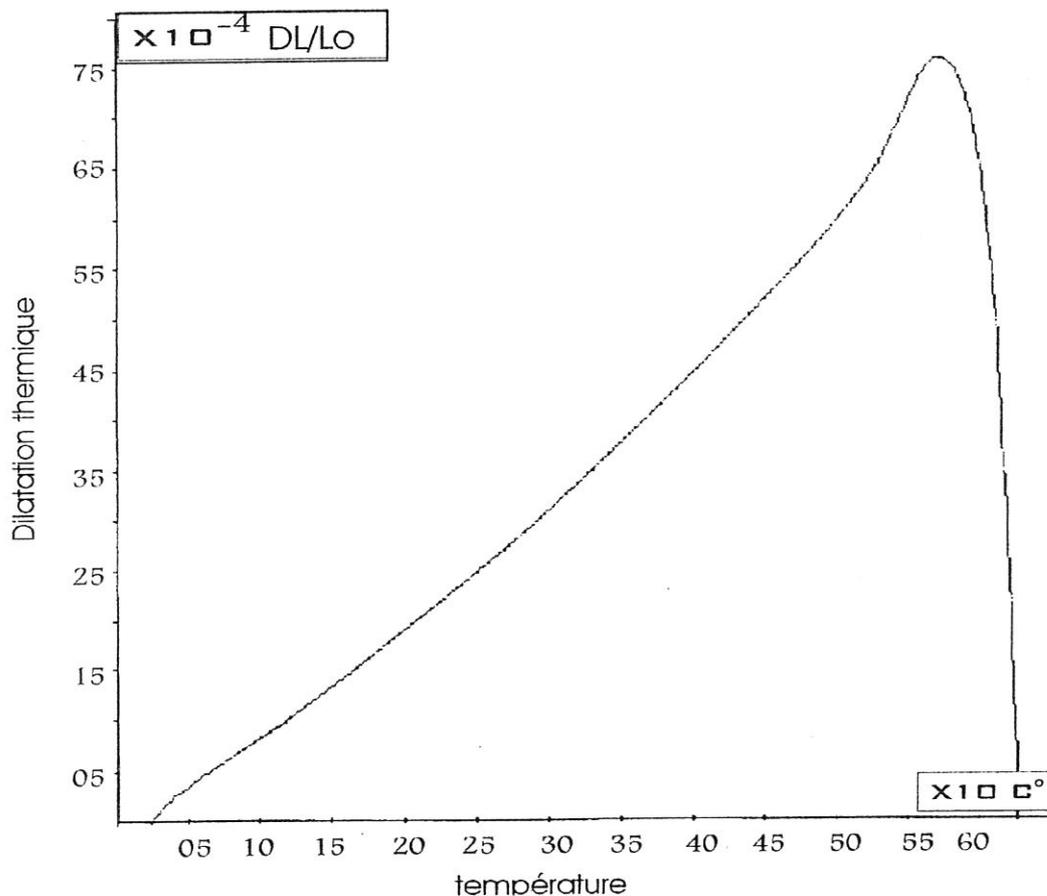


Figure 19 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 7

T° C	DL/L ₀	ALPHA VRAI	ALPHA MOYEN
50	0,0003287	1,072e-005	1,06e-005
100	0,0007771	1,513e-005	9,713e-006
150	0,001276	1,044e-005	9,816e-006
200	0,001818	1,094e-005	1,01e-005
250	0,002374	1,137e-005	1,032e-005
300	0,002966	1,236e-005	1,059e-005
350	0,003611	1,303e-005	1,094e-005
400	0,004279	1,368e-005	1,126e-005
450	0,004971	1,438e-005	1,156e-005
500	0,005713	1,52e-005	1,19e-005
550	0,006615	2,524e-005	1,248e-005
600	0,007434	-3,042e-005	1,282e-005

Tableau 15 : Dilatation (DL/L₀), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 8

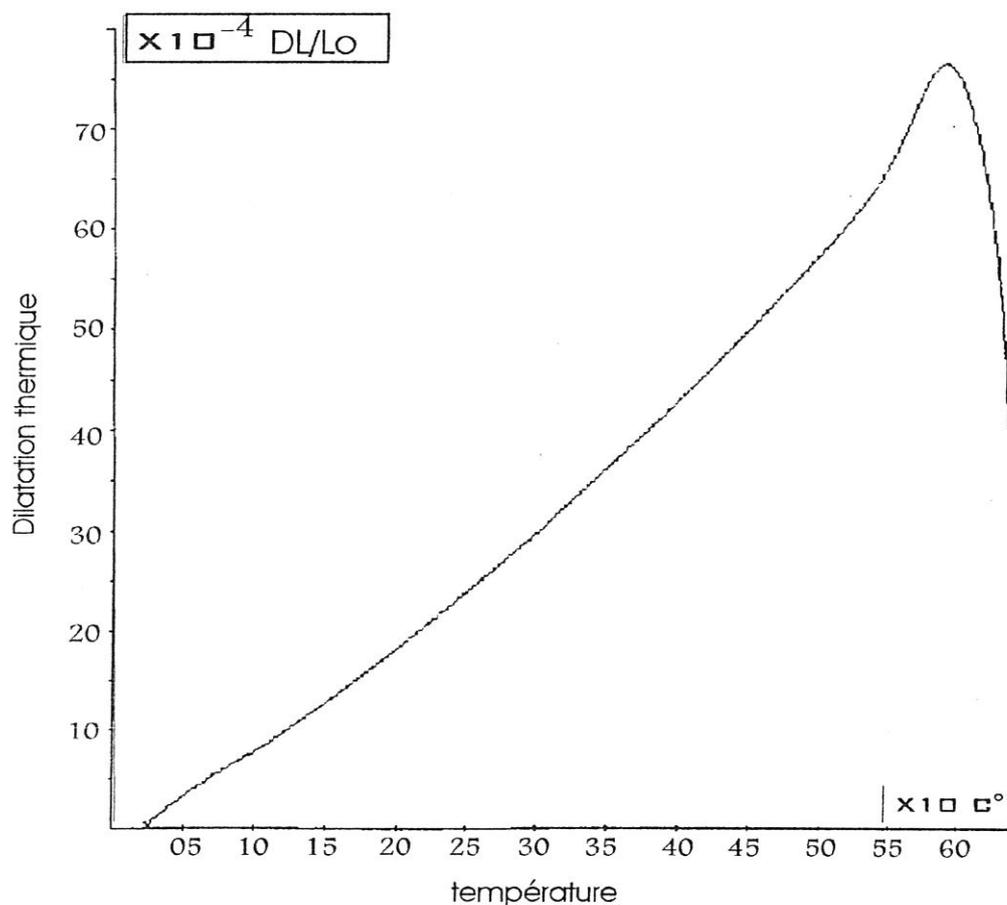


Figure 20 : Variation de la dilatation en fonction de la température de la composition 8

Verre n°	$\alpha_{20-300} \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	T _{trans} (°C)	T _{ramoll} (°C)
1	08,14	553,1	641,5
2	09,28	537,9	604,0
3	09,33	559,4	619,4
4	09,43	532,2	605,7
5	09,54	531,3	600,5
6	10,20	506,6	566,8
7	10,75	517,2	576,7
8	10,94	538,3	590,5

Tableau 16 : L'ensemble des propriétés thermiques des différentes compositions.

- Densité et indice de réfraction :

Les résultats de mesures des densités et de l'indice de réfraction sont donnés au tableau 17.

Verre N°	Densité (g/cm ³)	Indice de réfraction
1	2,800	1,531
2	2,842	1,541
3	2,848	1,541
4	2,856	1,542
5	2,892	1,551
6	2,910	1,553
7	2,965	1,555
8	3,053	1,558

Tableau 17 : densité et indice de réfraction en fonction de la composition

III.2 Discussions

- Dilatation thermique :

D'une part, le verre de silice a la structure d'un réseau désordonné et, d'autre part les possibilités d'oscillation des atomes qui le constituent sont limitées par suite des liaisons Si-O très fortes. Mais il y a un autre phénomène encore plus fondamental : contrairement aux formes allotropiques de la silice cristallisée, l'interaction des différents tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ n'est guère possible dans le verre de silice, étant donné que les liaisons entre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ voisins sont irrégulières. Le coefficient de dilatation est par conséquent très petit pour le verre de silice ($\alpha_{0/200} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$)

Quand la température augmente, α augmente tout d'abord faiblement pour atteindre vers 400°C un maximum de $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ et pour décroître ensuite.

Donc, lorsque la température augmente, les distances Si-O augmentent, ce qui simultanément augmente la proportion des liaisons ioniques et par conséquent consolide la structure. Le coefficient de dilatation diminue donc.

Dans les oxydes étudiés, l'introduction des oxydes alcalins (Na_2O et K_2O), des oxydes alcalino-terreux et ZnO (gros ions), provoque un relâchement de la structure (structure moins solide) de la silice vitreuse et cela change les possibilités d'oscillations des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ mais augmente par contre leur asymétrie, puisque la dilatation thermique est la conséquence d'oscillations non harmoniques, elle va donc s'accroître par suite de l'augmentation de l'asymétrie. Par conséquent, lorsque la teneur en alcalins augmente, la dilatation croît.

Pour une même teneur en alcalins, leur influence est d'autant plus grande que la solidité des liaisons est plus petite, c'est-à-dire que l'intensité de champ du cation intéressé est plus faible.

Les températures de transformation (transition vitreuse T_g) et de ramollissement ont été déterminées pour toutes les compositions à partir des dérivées premières des courbes de dilatation thermique ($d(dI/I_0)/d\theta$).

Dans les verres de silice pure, la température T_g est voisine de 1200°C . Pour les verres préparés, elle est beaucoup plus faible que cette valeur, car ces compositions contiennent un pourcentage important des oxydes fondants et qui ont pour rôle d'abaisser les températures de transformation qui varie de 500°C jusqu'à 570°C .

- Indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction et de la densité en fonction de la teneur des oxydes sera étudiée en se basant sur des relations mathématiques et des données du poids spécifique des oxydes tirées de la littérature [6].

$$N^2 = (1 + 2Y)/(1-Y) [6] \qquad \text{avec } Y = (4\pi N_A/3)(\alpha\rho/M)$$

α : La polarisabilité ; ρ : La densité ; N_A : le nombre d'Avogadro et M : la masse molaire moyenne.

Cette équation montre que l'indice de réfraction est d'autant plus élevé que la polarisabilité α et la densité ρ sont plus grandes.

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition, le verre de silice (SiO_2) qui est le verre le plus simple sera considéré comme référence dans cette discussion.

Dans le verre de silice, il n'y a que des oxygènes pontants, lesquels possèdent une polarisabilité faible, et d'après Scholze [6] l'oxyde SiO_2 possède une densité trop faible (poids spécifiques de l'oxyde SiO_2 dans le verre $Z = 2,17$) et cela donne un indice de réfraction faible de l'ordre de 1,458.

Dans les verres de silicates alcalins et alcalino-terreux, comme le cas de ces nouvelles compositions, il existe des oxygènes non-pontants qui ont une polarisabilité plus grande, ce qui entraîne une élévation de l'indice de réfraction de 1,531 à 1,558.

En outre, l'augmentation de la densité de ces verres en fonction de l'ajout de BaO, SrO et ZnO a pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction d'autant plus importante que la teneur en oxydes est importante et ceci est bien illustré dans les résultats présentés au tableau 17.

- La densité

De la même manière que l'indice de réfraction, la densité du verre de silice est prise comme référence afin de voir l'évolution de celle-ci en fonction de la composition.

C'est la densité du verre de silice qui a été mesurée le plus souvent et les valeurs à température ambiante oscillent entre 2,20 et 2,22 g/cm³. On peut attribuer ces différences, avant tout, à des histoires antérieures différentes des verres.

Le verre de silice avec une densité faible renferme des espaces vides encore plus grands. Si on introduit un oxyde alcalin (NaO, K₂O) dans le verre de silice, comme c'est le cas pour ces compositions, l'ion O⁻² ajouté contribue à l'empilement des oxygènes, tandis que les cations peuvent trouver de la place dans les espaces vides. De ce fait, le remplissage spatial total devient plus grand, c'est-à-dire qu'il faut compter sur une augmentation de la densité, comme on peut d'ailleurs l'observer effectivement dans les résultats présentés au tableau 17.

Dans les verres contenant des oxydes alcalino-terreux (BaO, SrO), leur comportement intéressant, les rayons ioniques de Ba⁺² et de Sr⁺² sont respectivement égaux à 1,43Å et 1,27Å et qui sont proches à ceux des

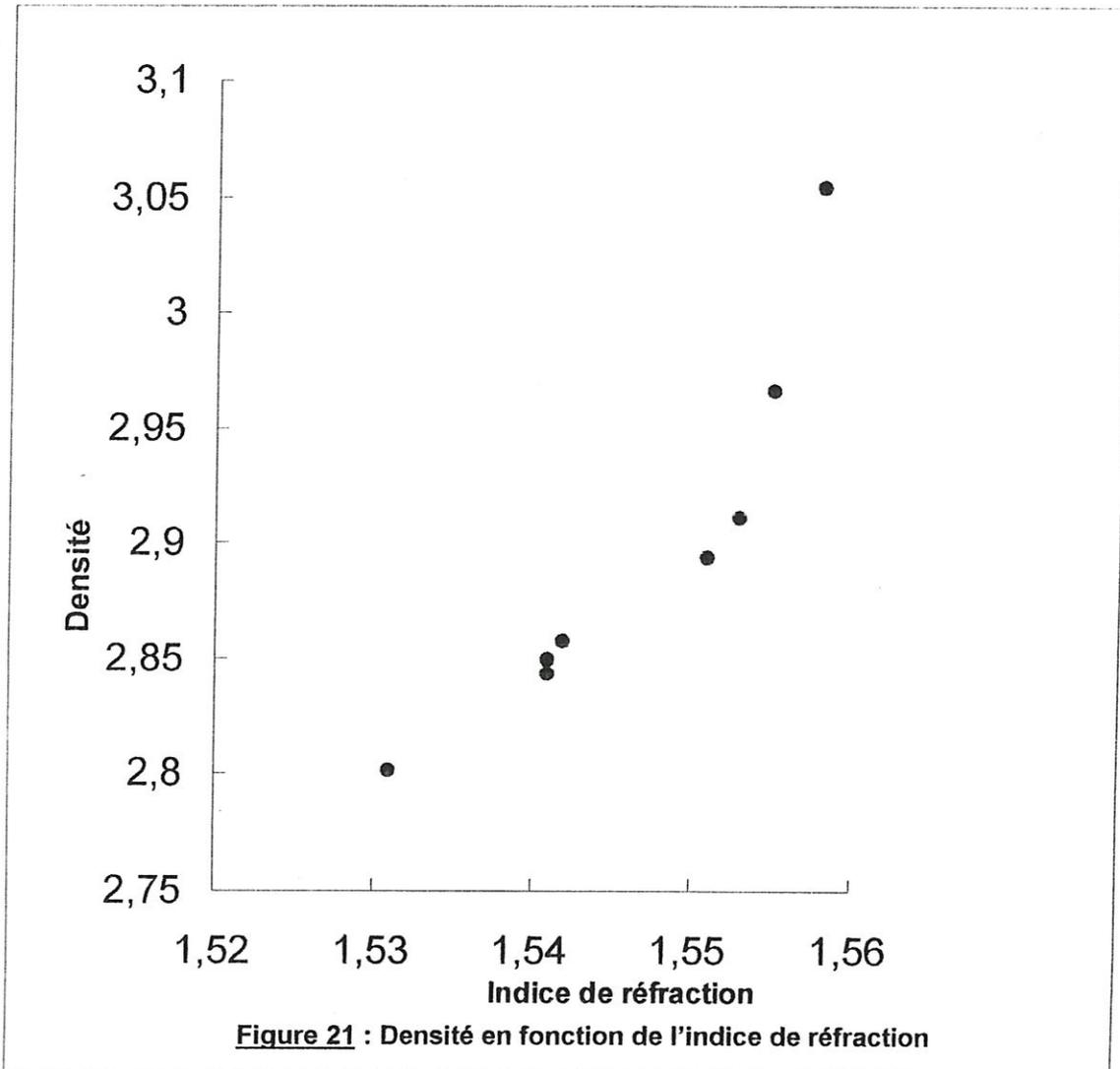
alcalins ; cependant, leur champ ionique est notablement plus élevé à cause de la valence 2. C'est pourquoi il se produit un effet de contraction, ce qui se traduit par une augmentation notable de la densité.

De plus, il faut ajouter l'effet des éléments lourds, comme l'a montré Scholze [6], pour les oxydes de BaO et ZnO ayant un poids spécifique très élevé dans les verres (tableau 18) et qui a pour conséquence une augmentation de la densité et ceci est bien vrai dans les verres contenant entre 20 et 30 % de ces oxydes avec une densité comprise entre 2,800 et 3,053 g/cm³.

Oxydes	Poids spécifiques dans le verre (Z)
PbO	9,32
ZnO	5,65
BaO	5,00
Al ₂ O ₃	3,85
MgO	3,40
CaO	3,15
K ₂ O	2,66
Na ₂ O	2,55
P ₂ O ₅	2,38
SiO ₂	2,17
B ₂ O ₃	1,46

Tableau 18 : poids spécifiques de certains oxydes dans le verre

Enfin, les résultats de mesure de la densité et de l'indice de réfraction de ces compositions confirment bien la proportionnalité de ces deux paramètres comme le montre la figure 21 et ceci est en bon accord avec la théorie et les travaux tirés de la littérature [35].



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, et dans un premier temps, nous avons pu réaliser une riche bibliographie sur les verres (structure et propriétés) et qui nous a été très utile à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Dans un second temps, nous avons pu entreprendre les différents travaux expérimentaux de cette thèse à savoir la dilatation thermique, l'indice de réfraction et la densité.

L'étude de la dilatation thermique entreprise montre un lien étroit entre la composition chimique et les propriétés thermiques des verres ; en effet, on enregistre une variation du coefficient de dilatation thermique de $8,14.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ à $10,94.10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et ceci confirme bien l'influence de la composition sur cette propriété.

On note une variation de l'indice de réfraction de 1,531 à 1,558 et une variation de la densité de 2,800 à 3,053 g/cm^3 et ceci montre bien l'effet de la composition chimique sur les propriétés de ces verres.

L'interprétation de l'ensemble des résultats de la densité et de l'indice de réfraction montre que l'effet de la teneur des oxydes est d'autant plus important que la polarisabilité et le poids spécifique des oxydes soient plus grands.

Cet effet est bien expliqué en théorie verrière et va dans le sens des données expérimentales.

En outre, la proportionnalité de l'indice de réfraction et la densité est mise en évidence dans ce travail et elle est en bon accord avec la théorie et les travaux tirés de la littérature.

Enfin, il est souhaitable d'élaborer plusieurs compositions des verres afin d'établir des relations précises entre la teneur des oxydes et les différentes propriétés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **R.W Douglas, A. Franks.** A history of glassmaking Foulisco (London), (1972).
- [2] **H. Satha.** Etude du comportement mécanique d'une vitrocéramique à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ en liaison avec la microstructure. Thèse Lyon : INSA, (1987).
- [3] **B. Chalmers.** Structure et propriétés des solides. Ed. Masson (Paris), (1998).
- [4] **H. Satha,** Congrès International du verre, Istanbul, Turkey, Septembre (1996), PP. 10-20.
- [5] **J. Zarzycki.** Les verres et l'état vitreux. Ed. Masson, (1982)
- [6] **H. Scholze.** Le verre, nature, structure et propriétés, Institut du verre, Paris, 2^{ème} édition, (1980).
- [7] **H. Satha, C. Mai, S. Etienne, J. Perez.** Physical interpretation of creep and strain recovery of a glass ceramic near glass transition temperature. European mechanics colloquium, Leicester, Angleterre (1988), 141.
- [8] **H. Satha, J. Simons,** Lead free crystal, International Glass Review, Spring / Summer (1996) PP. 56-61.
- [9] **J. Hordmadly,** Empirical Methods for estimating the linear coefficient of expansion of oxide glasses from their composition, Journal of Non-Crystalline Solids, 79 (1986) PP. 311-324.
- [10] **E.C.Ruvolo Jr., H.L. Bellinetti et M.A. Aegerter,** Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 244
- [11] **N. Timofeev, A. Dmitryuk,** Influence of glass composition on X-Ray to visible light conversion in activated glasses, Proceedings International Symposium on Glass Problems, Vol.2, Sept. 4-6, (1996) PP. 165-176, Istanbul, Turkey.

- [12] **H. Satha, J Phalippou et T. Woignier**, Proceedings of the 3rd International Conference on coatings on Glass, Maastricht, the Netherlands, (November 2000), PP. 407-417.
- [13] **F. Yagoub, C.E. Chitour**, Optimum determination of glass composition, 6th IEEE/ICCTA, International Conference on Computer Theory and Applications, Alexandria, Egypt, (3-5 Sept. 1996)
- [14] **R.M. Almeida, T.A. Guiton and C.G. Pantano**, Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 193
- [15] **Allen P. Otto, Karen S. Brewer, Ann J. Silversmith**, Journal. of Non-Crystalline Solids 265 (2000)176, Elsevier
- [16] **E. Blanco, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias and A.F. Craievich**, Journal of Non-Crystalline Solids 147 &148 (1992) 296.
- [17] **M.L. Huggins**, Calculation of density and optical constants of glass from its compositions in weight percentage, Journal of the American Ceramic Society, (1943) PP. 4-11.
- [18] **Gupta, P.K., S**, Thermal expansion composition and structure of glass, Trans. Indian ceramic Society, 22 (1963) PP. 37-52.
- [19] **H.L Tuller**, Science and technology of fast ionic conductors, Ed. H.L. Tuller et M. Balkanski, Plenum Press, NY, 1989, P. 51.
- [20] **D.P Button, Ph.D** Thesis, Dept. of Materials Science and Engineering, M.I.T. Cambridge, MA-USA, (1983).
- [21] **R. Newton & S. Davidson**, Conservation of glass, Butterworth-Macmillan (1989) PP. 318.
- [22] **T. Adachi and S. Sakka**, Journal of Non-Crystalline Solids 99(1988) 118.
- [23] **Bacon, Raggon**. Promotion attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral, J. Amer. Ceram. Soc.42 (1959) PP. 199-205.
- [24] **L.A.B Pilkington**, The float process, Proc. R. Soc. A314 (1969) PP. 1-25

- [25] **M. Massot**, Université P. et M. Curie, revue Gami, les verres conducteurs ioniques : Propriétés et application N° 437 (Janvier, février, mars 1991) P. 3
- [26] **M. Prassas**, thèse de doctorat, Montpellier, France (1981).
- [27] **C. MAI & G.P. Johari**, The effect of replacement of Zr^{+4} by Al^{+3} on ionic motions in ZrF_4 based glasses, Physics and chemistry of glasses, (June 1989)
- [28] **W.H. Zachariasen**. The atomic arrangement in glass. J. Amer. Chem. Soc, (1932) PP. 384-386.
- [29] **J. Brill, Hood**. Journal of non-crystalline solids, (1961) PP.123-129.
- [30] **R.W. Douglas, Isard, J.O**, The action of water and of sulfure dioxyde on glass surfaces, J. Society Glass Tech., 33 (1949) PP. 289-335.
- [31] **M. Massot**, Université P. et M. Curie, revue Gami, les verres conducteurs ioniques : Propriétés et application N° 437 (Janvier, février, mars 1991) P. 3
- [32] **U. Haken et al.** / Journal of Non-Crystalline Solids 265 (2000) PP. 9-18
- [33] **J.C. Mikkelsen Jr., F.L. Galeener**, Journal of Non-Crystalline Solids. Non-Cryst. Solids 37 (1980) 71.
- [34] **Customer care kit**, Dilatomètre numérique série DI 22, Adamel Lhomargy.
- [35] **R.Araujo**, Influence of host glass on precipitation of cuprous halides, Journal of Non-crystalline solids 223 (1998)53-56
- [36] **H. Satha, C. Mai, S. Etienne, J. Perez**. Etude et analyse de la déformation non-élastique autour de la transition vitreuse d'un verre borosilicate, acta. Metall. Mater, (1990), PP. 337-343.
- [37] **R. Bruckner**, Journal of Non-Crystalline Solids 5 (1971) 281.
- [38] **P. Dumas, J. Corset, W. Carvalho, Y. Levy, Y. Neuman**, Journal of Non-Crystalline Solids 47 (1982) 239.

- [39] **D.E. Sharp, L.B Ginther**, Effect of composition and temperature on the specific heat of glass, *J. Amer. Ceram. Soc.* 34 (1951) PP. 260-271.
- [40] **A. Yaraman**, The International Commission on Glass and The glass World, *Ceramic Eng. Sci. Proc.* (1995) PP. 228-238.
- [41] **S.R Elliot**, *Physics of amorphous materials*, Ed. Longman, (1990) 2ème édition.
- [42] **Mellor, J.W**: Die Beständigkeit von keramischen Fritten, *Glasuren* (1963) PP. 613-629
- [43] **E. Damour**. *Cours de verrerie : La chimie du verre*. Paris et liège, librairie polytechnique, Ch. Béranger, (1929).

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

A- LISTE DES FIGURES

- Figure 1** : variation du volume spécifique V avec la température.
- Figure 2** : influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g . Vitesses de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$. Portion hachurée : intervalle de transition $[T_g]$.
- Figure 3** : variation des propriétés du glycérol au cours de la vitrification.
a) masse volumique, b) indice de réfraction [5].
- Figure 4** : détermination de la température de transformation T_g d'après
- Figure 5** : détermination de T_g par : a) analyse thermique différentielle
- Figure 6** : Groupe tétraédrique SiO_2
- Figure 7** : représentation plane d'un réseau ordonné de SiO_2
- Figure 8** : représentation plane d'un réseau désordonné de SiO_2
- Figure 9** : Représentation plane d'un verre sodocalcique
- Figure 10** : Représentation schématique du remplacement de SiO_2 par
- Figure 11** : Méthode traditionnelle d'obtention d'un verre.
- Figure 12** : Variation de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique
- Figure 13** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 1.
- Figure 14** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 2.
- Figure 15** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 3.
- Figure 16** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 4.
- Figure 17** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 5.
- Figure 18** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 6.
- Figure 19** : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 7.

Figure 20 : Variation de la dilatation en fonction de la température pour la composition 8.

Figure 21 : Variation de la densité en fonction de l'indice de réfraction.

Figure 22 : Tête de mesure et support d'échantillon

Figure 23 : Vue générale de l'appareil

Figure 24 : Vue arrière de l'appareil

Figure 25 : Clavier

Figure 26 : Table traçante

Figure 27 : Vue arrière de la table traçante.

Figure 28 : Courbe de dilatation thermique (exemple pour le calcul de α)

Figure 29 : Simplified bloc diagram

Figure 30 : Pycnometer Accupyc 1330

B- LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : valeurs moyennes de la température de transition $T_g(^{\circ}\text{K})$.

Tableau 2 : composition (en % pondéraux) d'un verre opale.

Tableau 3 : La classification des principaux oxydes importants dans la pratique.

Tableau 4 : définition des points fixes.

Tableau 5 : Valeurs moyennes du coefficient de dilatation linéaire ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) pour le verre 75% SiO_2 , 15 % Na_2O , 10% CaO . (% en poids).

Tableau 6 : Exemples de facteurs X_1 pour calcul des propriétés des verres d'oxydes à partir de la composition pondérale.

Tableau 7 : les compositions en pourcentage pondéral (Wt %)

Tableau 8 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 1

Tableau 9 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 2

Tableau 10 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 3

Tableau 11 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 4

Tableau 12 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 5

Tableau 13 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 6

Tableau 14 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 7

Tableau 15 : Dilatation (DL/L_0), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température de la composition 8

Tableau 16 : L'ensemble des propriétés thermiques des différentes compositions.

Tableau 17 : densité et indice de réfraction en fonction de la composition.

Tableau 18 : poids spécifiques de certains oxydes dans le verre

Tableau 19 : Volume, densité et déviations standards.

ANNEXES

ANNEXE A

Principe de fonctionnement

Dispositif de mesure : (support – poussoir – capteur – thermocouple)

Figure 22.

L'une des extrémités du support échantillon (1) est scellée dans une douille d'Invar (2). L'autre extrémité comporte une plate – forme (3) qui sert à positionner l'échantillon à étudier. Cet échantillon est posé sur deux cales (4). Un poussoir (5) transmet la variation dimensionnelle de l'échantillon au noyau du capteur de déplacement (6).

Le corps du capteur est disposé entre deux plaques de serrage (7) reliées par l'intermédiaire de 3 tiges guide (8) à la platine (9). Cette platine peut elle-même coulisser sur deux colonnes (10) vissées dans le bloc support.

Le noyau du capteur et le poussoir sont solidaires et mobiles sans frottement par l'intermédiaire de deux lames ressort (12).

La vis micrométrique (13) déplace l'ensemble corps du capteur- noyau-poussoir, tant que l'extrémité E du poussoir n'est pas en contact avec l'échantillon ; une fois ce contact assuré, la vis (13) permet de déformer les lames (12) de façon contrôlée et ainsi de fixer la valeur de l'effort transmis par le poussoir. La vis micrométrique (14) déplace le corps du capteur par rapport à son noyau qui reste alors fixe.

Un thermocouple (15) permet de mesurer la température de l'échantillon, ce thermocouple passe sous le support (1) auquel il est fixé par quelques fils de platine.

- **Mesure des variations dimensionnelles de l'éprouvette**

La mesure de la dilatation ou du retrait de l'éprouvette s'effectue par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif. Une chaîne de mesure " à courant capteur " permet de traduire la variation dimensionnelle, transmise au noyau par le poussoir, en un signal électrique proportionnel au déplacement correspondant. Cette tension est traitée par le microprocesseur qui commande l'enregistreur.

- **Capteur de déplacement**

Le capteur de déplacement est constitué d'un bobinage primaire, alimenté par la tension de sortie d'un oscillateur, et de deux bobinages secondaires en opposition dont la tension de sortie est déterminée par la position du noyau. L'amplitude de cette tension alternative induite est exactement proportionnelle à l'écart entre le centre du noyau et le point milieu des bobinages.

- **Amplificateur de mesure**

Le signal alternatif de sortie du capteur est amplifié, puis démodulé pour le transformer en tension continue.

- **Mesure de la température**

Le repérage de la température s'effectue à partir d'un thermocouple dont la nature dépend du type d'appareil. La force électromotrice du thermocouple est envoyée à un amplificateur comportant une compensation automatique de soudure froide.

La tension amplifiée est ensuite traitée par le microprocesseur qui effectue la linéarisation et transmet le signal sous forme numérique à l'enregistreur.

- **Enceinte thermique**

Le dilatomètre est équipé d'une enceinte thermique dont la loi de chauffe et de refroidissement introduite au clavier est contrôlée par le microprocesseur via un bloc de puissance à triac.

- **Enregistrement de la courbe**

L'enregistrement de la courbe s'effectue sur une table traçante numérique qui reçoit les informations du microprocesseur sous forme numérique selon le standard RS 232.

○ Description du dilatomètre

Bâti (voir figure 23)

- Repère 1 Interrupteur général et voyant
- Repère 2 Plateau supportant le système de mesure et l'enceinte thermique
- Repère 3 Guides de translation de l'enceinte thermique
- Repère 4 Enceinte thermique
- Repère 5 Tube protecteur
- Repère 6 Refroidisseur
- Repère 7 Boîtier étanche contenant la tête de mesure
- Repère 8 Bouton de réglage de zéro du capteur
- Repère 9 Bouton de réglage de la précharge et d'ajustement de L_0
- Repère 10 Vis de fixation du cube

Vue arrière de l'appareil (voir figure 24)

- Repère 10 Prise de raccordement du four
- Repère 11 Prise secteur pour le branchement de la table traçante
- Repère 12 Fusible
- Repère 13 Câble de raccordement du dilatomètre au secteur
- Repère 14 Prise de raccordement du dilatomètre à l'entrée RS 232C de la table traçante.
- Repère 15 Bouton de réinitialisation de l'unité centrale
- Repère 16 Prise de raccordement du clavier
- Repère 17 Sortie IEEE 480 (option)
- Repère 18 Sortie RS 232C (option)

Repère19 Vis de fixation du châssis électronique au bâti

Clavier (voir figure 25)

Repère 1	Afficheur alphanumérique
Repère 2	Touches numériques
Repère 3	Touches non utilisées
←	Déplacement du curseur de l'afficheur vers la gauche
→	Déplacement du curseur de l'afficheur vers la droite
ENTER	Validation des données entrées au clavier
DEC	Retour en arrière dans le menu
INC	Avance dans le menu
CDDE	Entrée et visualisation du n ⁰ de code de l'échantillon
C	Réglage et visualisation de l'heure
L	Entrée des paramètres de dilatation (longueur utile, pleine échelle, coefficient de dilatation fictif, décalage d'origine)
O	Programmation des segments du cycle thermique
T	Programmation de l'échelle des temps
START	Départ de l'essai
TEST	Réservé à l'autodiagnostic de l'appareil
FURN	Arrêt four seulement sans arrêt de l'enregistrement
STOP	Arrêt de l'essai (four et enregistrement)

Table traçante (voir figures 26 et 27)

Repère 1	Réceptacle des stylos
Repère 2	Stylo n ⁰ 1
Repère 3	Clavier

Repère 4	Panneau électrostatique
Repère 5	Touche de commande de maintien du papier
Repère 6	Interrupteur marche/arrêt
Repère 7	Raccordement du câble d'alimentation*
Repère 8	Switches d'interfaçage
Repère 9	Connecteur de raccordement du câble
Repère 10	non utilisé

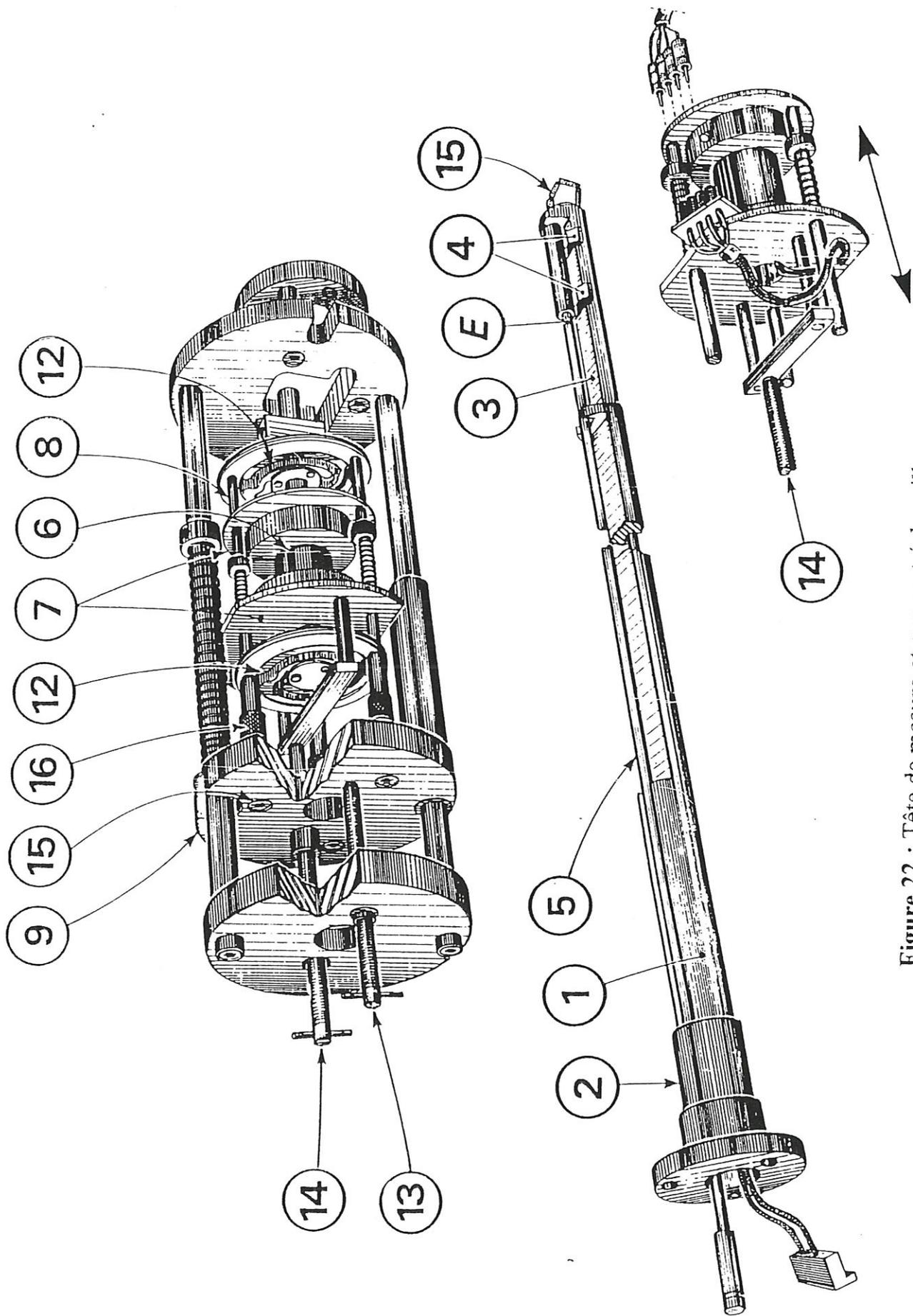


Figure 22 : Tête de mesure et support échantillon

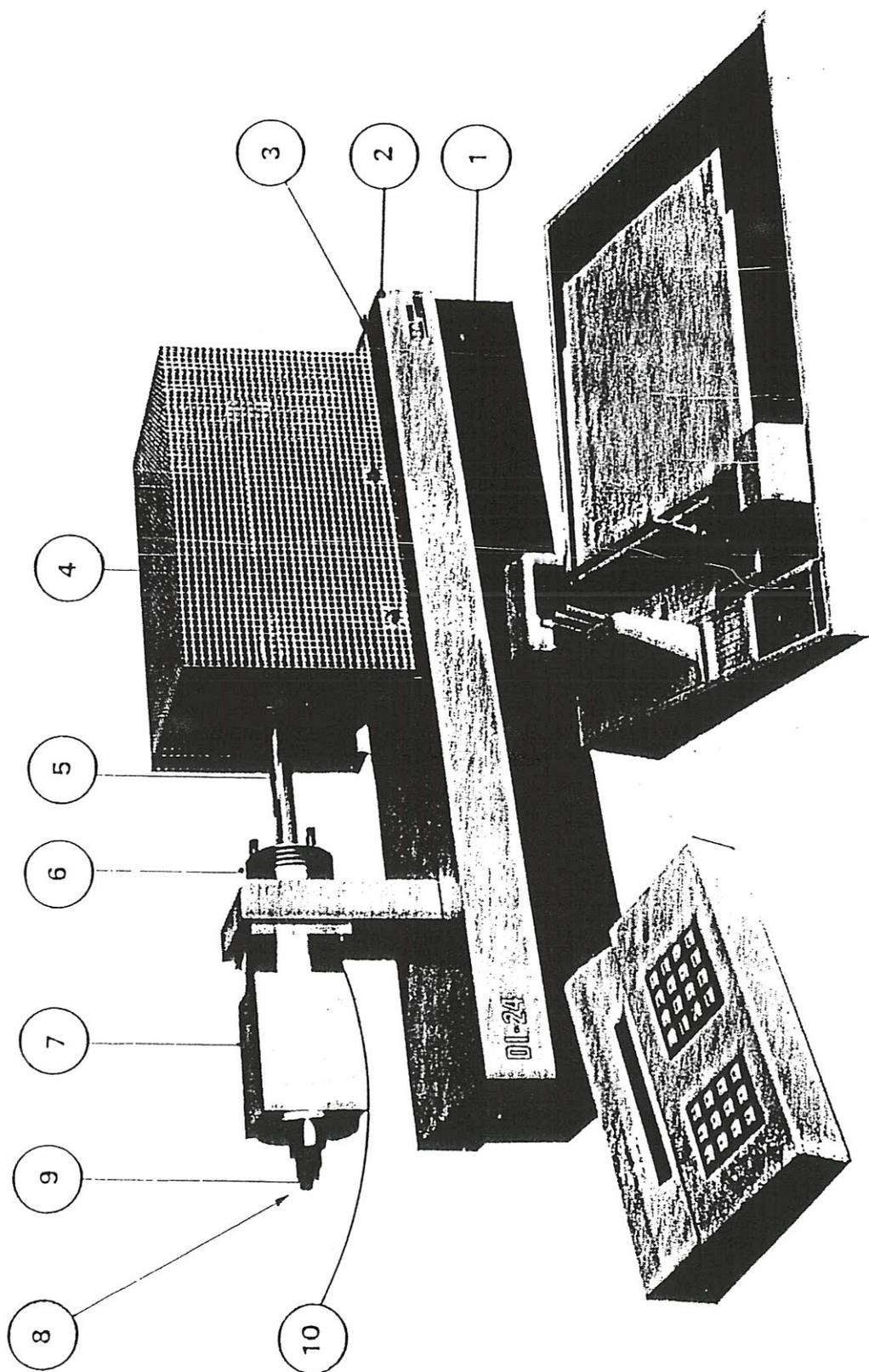


Figure 23 : Vue générale de l'appareil

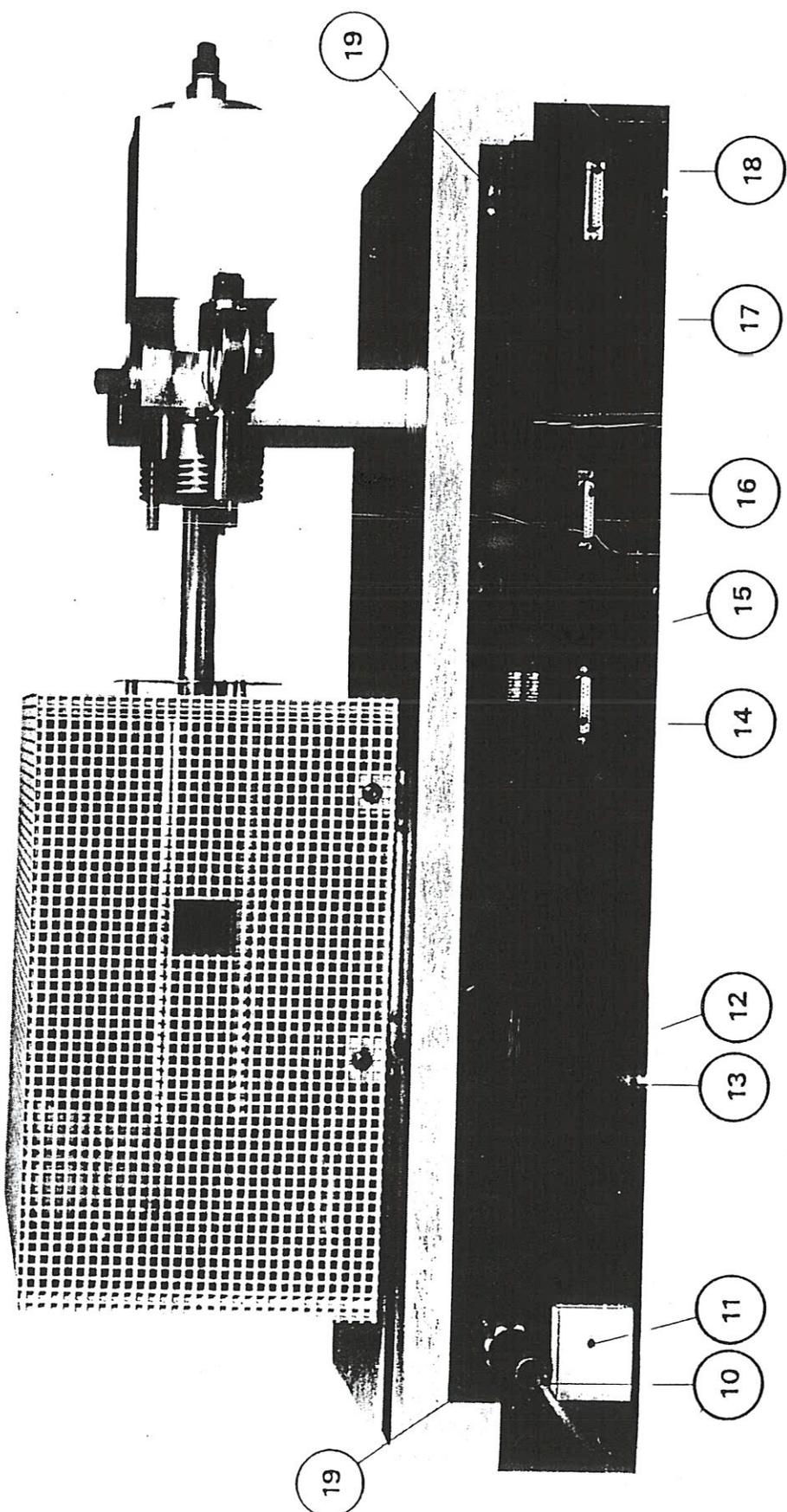


Figure 24 : Vue arrière de l'appareil

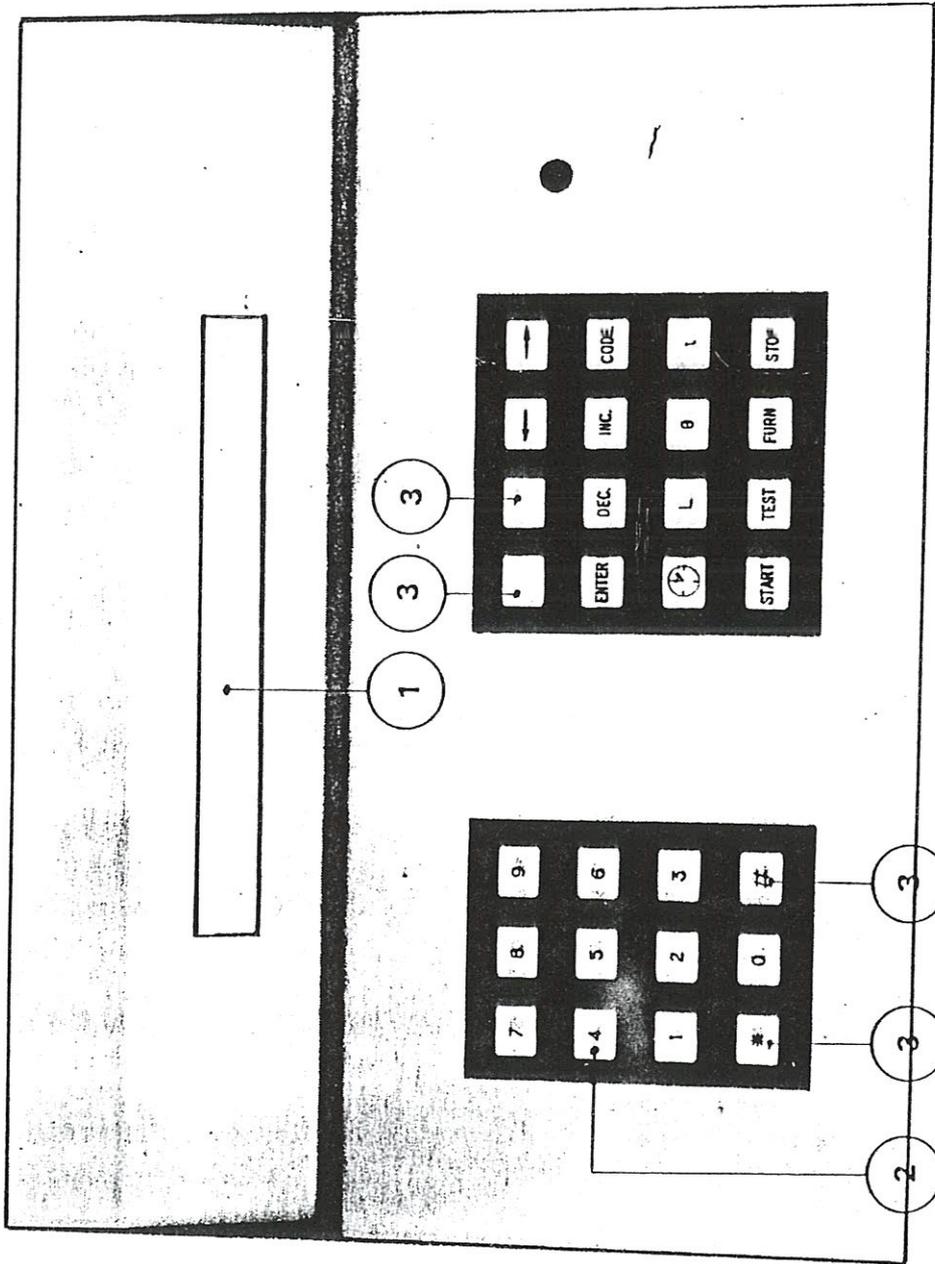


Figure 25 : Clavier

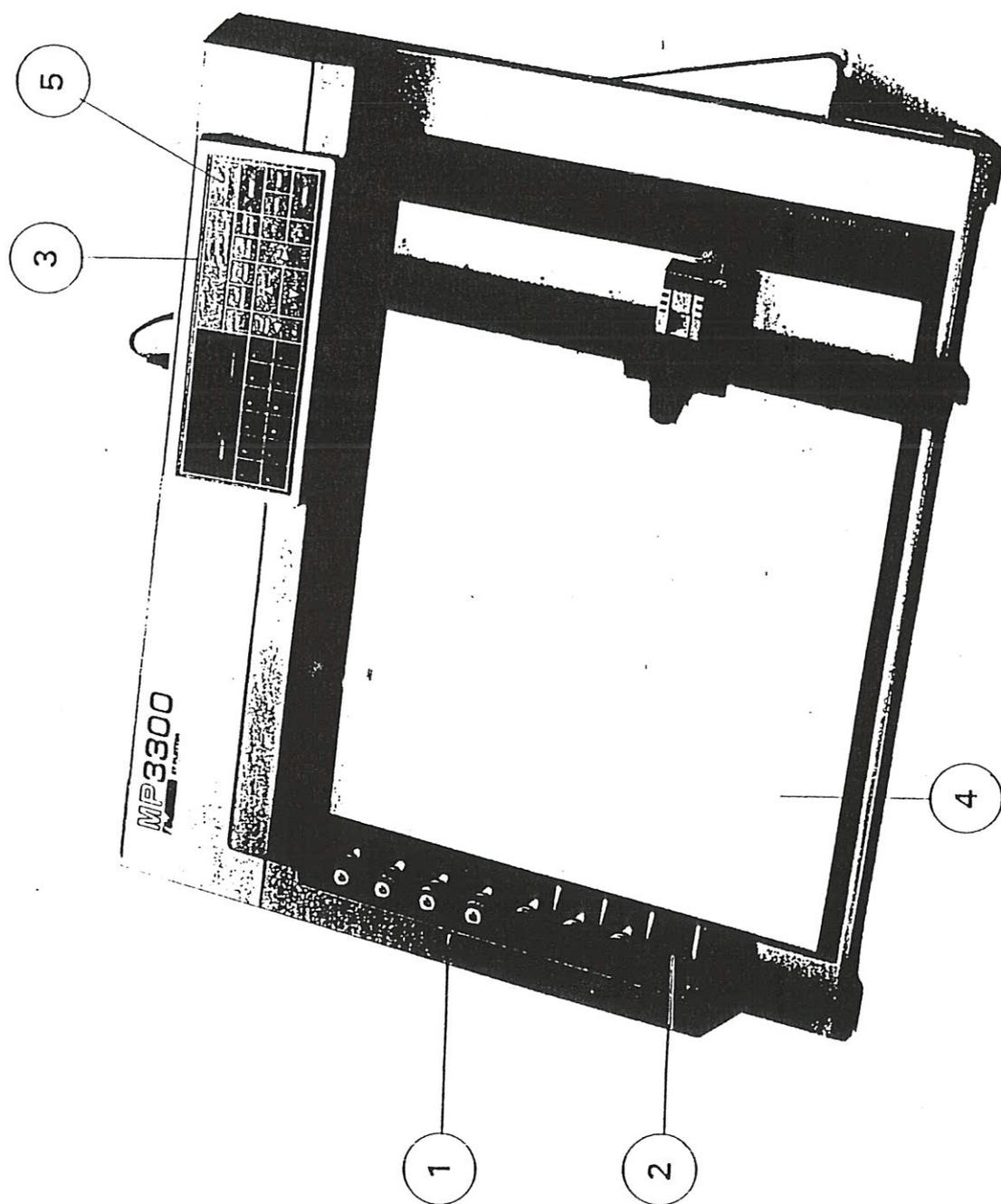


Figure 26 : Table traçante

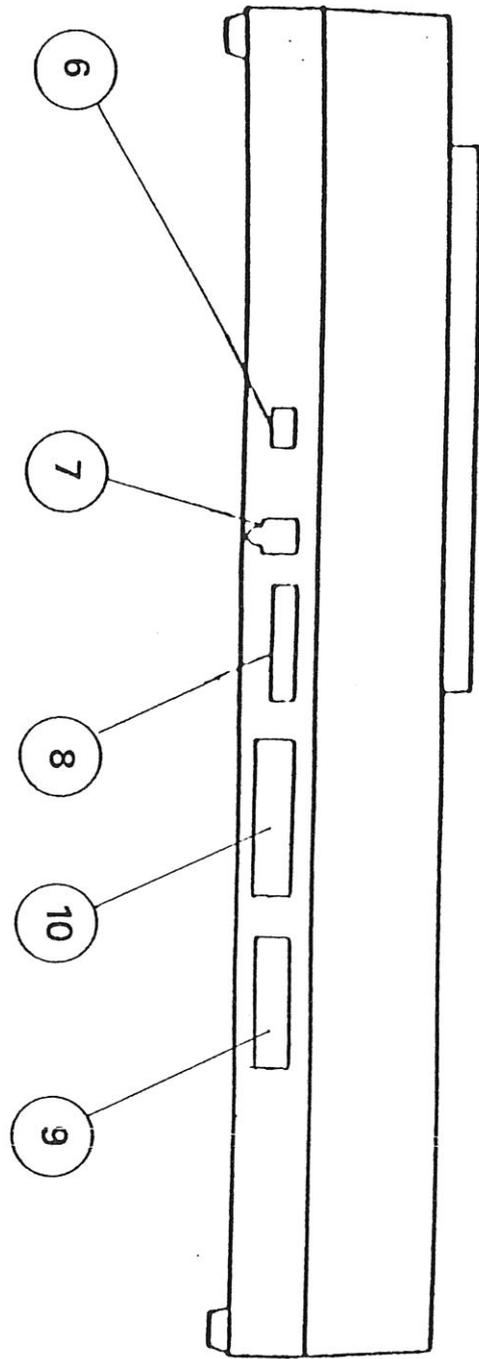


Figure 27 : Vue arrière de la table traçante

ANNEXE B

Exemple de calcul du coefficient de dilatation (α) à partir de la courbe [9]

Les paramètres à considérer sont les suivants :

l_0 : longueur effective de l'échantillon (mm)

l_0 : longueur mise en mémoire (mm)

$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{supp.}}$: correction de longueur relative liée à la nature du support.

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{app}} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{ech}} + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{supp}}$$

Où :

${}_{20}^T(\alpha_m)_{\text{supp}}$: coefficient moyen du support entre 20°C et T°C [34]

α : coefficient fictif introduit en mémoire (en $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

1^{er} cas : La courbe a été enregistrée avec $l_0' = l_0$ et $\alpha = 0$

- Le système d'axe est donc :

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{ech}} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{supp.}} = f(T) = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{app}}$$

Exemple $l_0 = l_0' = 20 \text{ mm}$

(Figure 28) Echelle des ordonnées : $25 \text{ mm} = 20 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-3}$

Température Initiale : 20°C

Echelle des abscisses : $50 \text{ mm} = 100 \text{ }^\circ\text{C} (20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1})$

Le point A de la courbe est tel que :

$$x = 500 \text{ }^\circ\text{C}, \quad y = 64,5 \text{ mm}$$

a) Calcul de $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{ech}}$ au point A :

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{app}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 64,5}{25} = 5,16 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{ech}} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{app}} + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{supp}} = 5,16 \cdot 10^{-3} + \frac{500}{20} (\alpha_m)_{\text{supp}} (500-20)$$

Si le support était en silice,

$$\frac{500}{20} (\alpha_m)_{\text{supp}} = 0,59 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad [34]$$

D'où :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{ech}} &= 5,16 \cdot 10^{-3} + (0,59 \cdot 10^{-6} \cdot 480) = (5,16 + 0,28) \cdot 10^{-3} \\ &= 5,44 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

b) Calcul de $\frac{500}{20} (\alpha_m)_{\text{ech}}$ (entre le point de départ I et le point A)

$$\frac{500}{20} (\alpha_m)_{\text{ech}} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right) / (500-20) = \frac{5,44 \cdot 10^{-3}}{480} = 11,33 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

c) Calcul de : $500(\alpha_v)_{\text{ech}}$ Coefficient de dilatation vrai au point A

Il suffit de mener la tangente au point A et d'en mesurer la pente, soit QR/PR.

Si par exemple QR = 29,5 mm et PR = 200°C

Il vient :

$$QR = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 29,5}{25} = 2,36 \cdot 10^{-3}$$

$$500(\alpha_v)_{\text{ech}} = \frac{2,36 \cdot 10^{-3} \times 29,5}{25} = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

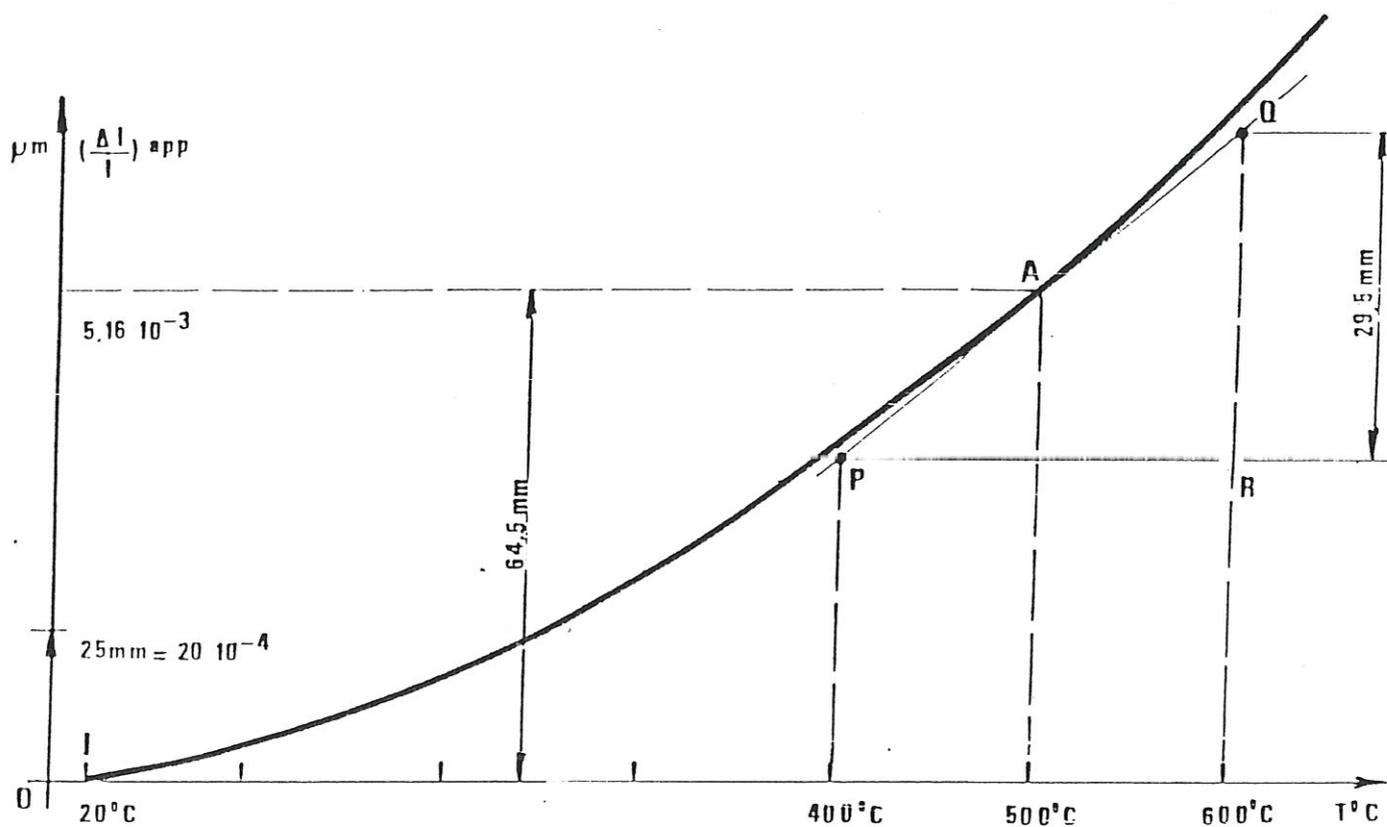


Figure 18 : Courbe de dilatation thermique (exemple pour le calcul de α)

ANNEXE C (Méthode de calcul de la densité)

ANALYSIS THEORY

The Accuracy 1330 Pycnometer is a gas displacement pycnometer, a type instrument which measures the volume of solid objects of regular or irregular shape whether powdered or in one piece. A greatly simplified diagram of the instrument is shown in figure 29.

Assume that both V_{CELL} and V_{EXP} are at ambient pressure P_a are at ambient temperature T_a and that the valve is then closed. V_{CELL} is then charged to an elevated pressure P_1 the mass balance equation across the sample cell, V_{CELL} is

$$P_1 (V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_c R T_a \quad (1)$$

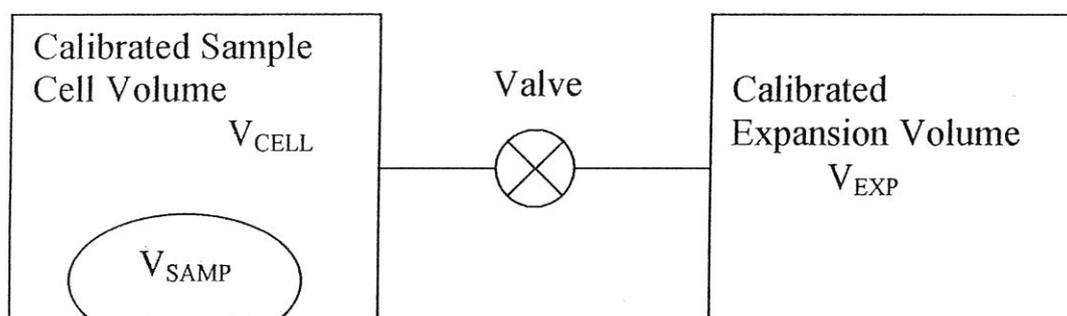


Figure 29: simplified block diagram

Where

n_c = the number of moles of gas in the sample cell
 R = the gas constant, and
 T_a = the ambient temperature

The mass equation for expansion volume is

$$P_a V_{EXP} = n_E R T_a \quad (2)$$

Where

n_E = the number of moles of gas in the expansion volume when the valve is opened the pressure will fall to an intermediate value,

P_2 and the mass balance equation becomes

$$P_2 (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = n_c R T_a + n_E R T_a \quad (3)$$

Substituting from equations (1) and (2) into(3):

$$P_2 (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = P_1 (V_{CELL} - V_{SAMP}) + P_a V_{EXP} \quad (4)$$

Or

$$(P_2 - P_1) (V_{CELL} - V_{SAMP}) = (P_a - P_2) V_{EXP} \quad (5)$$

then

$$V_{CELL} - V_{SAMP} = \frac{P_a - P_2}{P_2 - P_1} V_{EXP} \quad (6)$$

adding and subtracting P_a in the denominator and rearranging gives

$$-V_{SAMP} = -V_{CELL} + \frac{(P_a - P_2)V_{EXP}}{(P_2 - P_a) - (P_1 - P_a)} \quad (7)$$

dividing by $(P_a - P_2)$ in both the numerator and denominator

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{-1 - \frac{P_1 - P_a}{P_a - P_2}} \quad (8)$$

or

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1 - P_a}{P_a - P_2} - 1} \quad (9)$$

Since P_1 , P_2 , and P_a are expressed in equations (1) through (9) as absolute pressures and equation (9) is arranged so that P_a is subtracted from both P_1 and P_2 before use new P_{1g} and P_{2g} may be redefined as gauge pressures

$$P_{1g} = P_1 - P_a \quad (10)$$

$$P_{2g} = P_2 - P_a \quad (11)$$

And equation (9) rewritten as

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - \frac{V_{\text{EXP}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad (12)$$

Equation (12) then working equation for the pycnometer. Calibration procedures are provided to determine V_{CELL} and V_{EXP} and the pressures are measured by a gauge pressure transducer. Provisions are made conveniently charging and discharging gases at controlled rates, for optimising the relative sizes of the simple chambers and expansion volumes, and for cleansing the simples of vapours which would render equation (1), (2) and (3) inadequate to describe behaviour.

ANNEXE D

(Un exemple de mesure de la densité par Accupyc 1330)

Accupyc 1330 v1.03
Numéro de série : 517
Rapport densité et volume

Poids de l'échantillon : 8,6165 g
Taux d'équilibration : 0,0050 psig/min
Nombre de purges : 10
Volume de la cellule : 12,1305 cm³ Volume de l'expansion : 8,6909cm³

N° échantillon	Volume cm ³	Déviatiion cm ³	Densité g/cm ³	déviatiion g/cm ³
1	2,9057	-0,0004	2,9654	0,0004
2	2,9053	-0,0007	2,9658	0,0009
3	2,9060	-0,0001	2,9651	0,0001
4	2,9056	-0,0005	2,9655	0,0005
5	2,9058	-0,0002	2,9653	0,0003
6	2,9062	0,0002	2,9648	-0,0002
7	2,9056	-0,0004	2,9655	0,0004
8	2,9060	-0,0001	2,9651	0,0001
9	2,9063	0,0003	2,9647	-0,0003
10	2,9063	0,0002	2,9648	-0,0002
11	2,9057	-0,0004	2,9654	0,0004
12	2,9060	-0,0001	2,9651	0,0001
13	2,9063	0,0003	2,9648	-0,0003
14	2,9062	0,0002	2,9648	-0,0002
15	2,9059	-0,0001	2,9652	0,0001
16	2,9064	0,0004	2,9646	-0,0004
17	2,9062	0,0002	2,9648	-0,0002
18	2,9057	-0,0004	2,9654	0,0004
19	2,9072	0,0012	2,9638	-0,0012
20	2,9064	0,0004	2,9646	-0,0004

Volume moyen : 2,9060 cm³
Densité moyenne : 2,9650 g/cm³

Déviatiion standard : 0,0004 cm³
Déviatiion standard : 0,0004 g/cm³

Tableau 19 : Volume, densité et déviatiions standards.

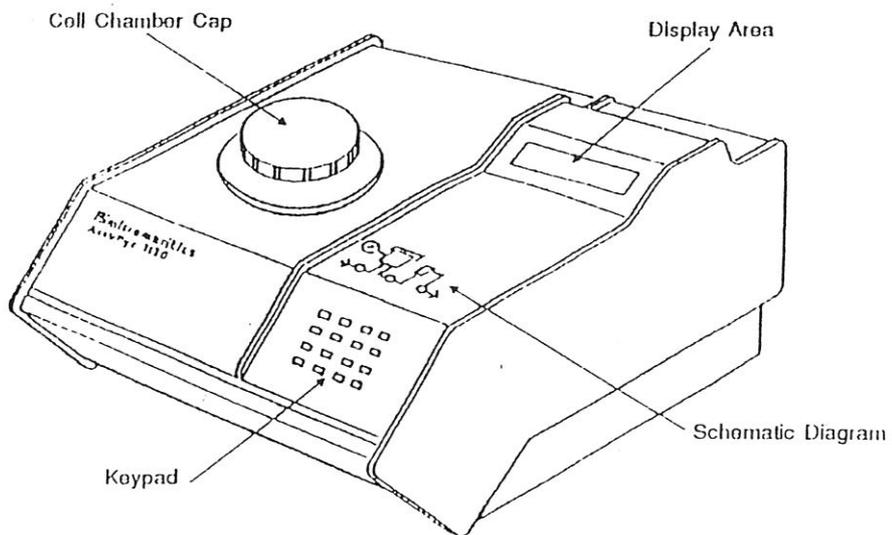


Figure 30a : *AccuPyc 1330 Pycnometer*

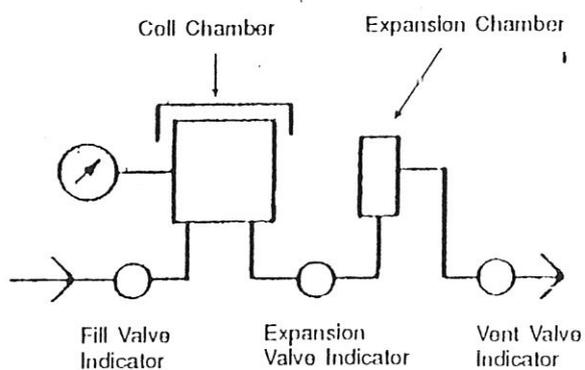


Figure 30b : *Schematic Diagram*

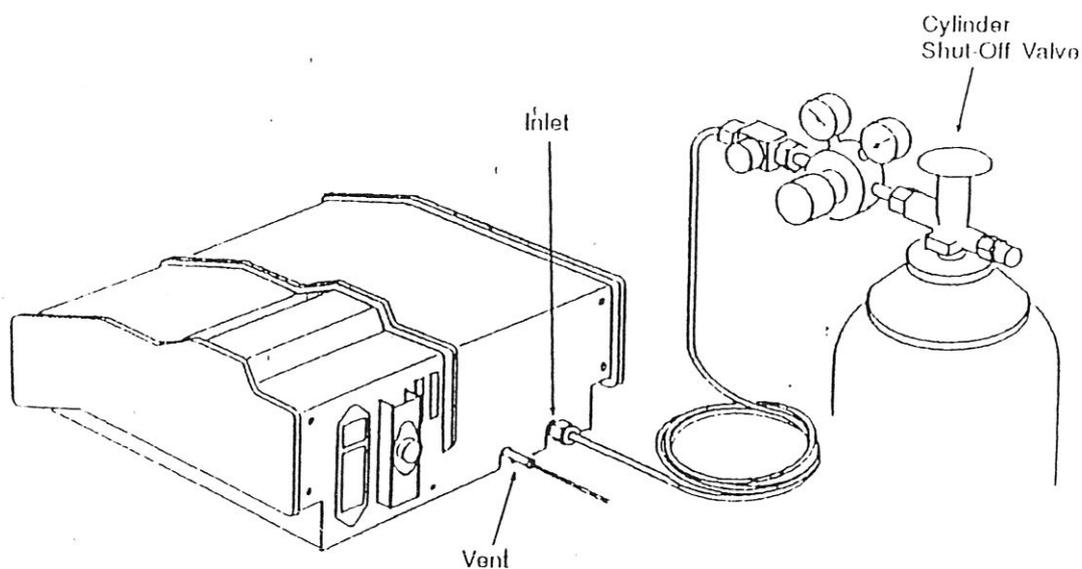


Figure 30c : *Turning Off Gas Supply*