

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 08 MAI 45 GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière

Département des sciences de la matière

Mémoire de fin d'études

Master II



Spécialité : Chimie Physique

Présentée Par : SAADAOUI Adra

Etude comparative des propriétés thermiques et optiques des verres de type pyrex et de type cristal

Sous la Direction de :

Dr. CHAGUETMI Salem

Juin 2019

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma grande
famille, mes chers parents, mes
frères, mes sœurs, et à toute la famille*

À mon frère Faouzi.

À toutes mes amies d'études.

*À tous les enseignants, et collègues de
master 2, science de la matière 2019*

Remerciements

Aux termes de ce mémoire je tiens à exprimer mes remerciements au bon « Dieu » qui m'a entouré de sa bienveillance et ma renforcé avec le courage et la force pour avoir enfin mené à bien ce travail.

Que mes sincères et profonds remerciements aillent à :

Dr monsieur Chaguetmi Salem pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être mon encadreur, pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à ce travail, pour ses précieux conseils tout au long de l'élaboration de ce travail ; qu'il soit rassurer de mes reconnaissances et mon respect indéfectible.

Mes sincères remerciements au chef de département :

Et à tous les enseignants du département de science de la matière.

Enfin à tous ceux qui ont contribues à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin.

SAADAOUT ADRA

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Notions générales sur les verres	4
I. Le verre	5
I.2. Transition vitreuse	5
I.3. Formation d'un verre	6
I.4. Structure du verre	7
➤ Structure selon V. M. Goldschmidt	7
➤ Structure selon Zachariasen	7
➤ Structure selon M. Poulain	11
I.5. Classification des verres	11
I.5.1. Verres naturels.....	11
I.5.2. Verres synthétique.....	12
1. Verres d'oxyde	12
A. Verres de silice: « SiO_2 »	12
B. Verres de borate: « B_2O »	13
C. Verres de phosphate : « P_2O_5 »	13
D. Verres sodocalcique	14
E. Verres de Germinâte « GeO_2 »	14
2. Verres d'oxyde lourd	14
3. Verres de Chalcogénure	14
4. Verres d'Halogénure	15
5. Verres de Fluorure.....	15
6. Verres de chlorure	16
7. Verres Organiques	16
8. Verres métalliques	16
a) Alliages métal – métalloïde	16
b) Alliages métal - méta	17

Chapitre 2 : Techniques d'analyses	18
I. Mesures optiques	19
I.1. Transmissions dans l'infrarouge	19
I.1.1. Technique expérimentale	22
I.2. Transmissions dans l'UV-Vis	22
I.3. L'indice de réfraction	23
II. Mesures thermiques	25
II.1. Calorimétrie Différentielle A Balayage (DSC)	25
II.1.1. Principe expérimental de mesure de T_g, T_x, T_p, T_f	28
II.2. Coefficient de dilatation thermique	29
II.2.1. Principe d'un analyseur thermomécanique (TMA)	30
II.3. Viscosité	31
II.3.1. Principe expérimental de mesure la viscosité	32
II.3.2. L'allure Thermique De La Viscosité	33
III. Mesures mécaniques	34
III.1. Masse volumique	34
III.2. Modules Elastiques	36
III.2.2. Principe Expérimental	37
Chapitre 3 : les verres pyrex et cristal	39
I. Historique sur le verre pyrex	40
I.1. Définition Le verre borosilicate pyrex	42
I.2. Composition chimique du verre borosilicate pyrex	42
I.3. Model structural du verre B_2O_3	43
I.4. Propriétés du verre borosilicate pyrex	44
I.4.1. Propriétés thermiques	44
I.4.2. Propriétés mécanique	45
I.4.3. Propriétés chimiques	46
➤ Résistance aux acides du verre borosilicate	46
I.4.4. Propriétés Optiques	48
I.5. Utilisations	49
II. Histoire du cristal	50
II.1. Définition le verre du cristal	51

II.2.Composition du cristal.....	51
II.3.Caractéristiques.....	52
II.4.Propriétés de verre au plomb « cristal»	52
II.5.Utilisation	53
Chapitre 4 : Résultats et discussions	54
I. Procédure expérimentale	55
I.1. Produits de départ.....	55
I.2. Choix de creuset	56
I.3. Synthèse	56
II. Caractérisations	58
II.1.Analyse optique	58
II.1.1. Spectre infrarouge	58
II.1.2. L'indice de réfraction n_D.....	60
II.2.Analyse thermique	62
II.2.1. Coefficient de dilatation thermique linéaire.....	62
II.2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	64
Conclusion générale	66
Référence	

Liste des figures

Chapitre 1 : Notions générales sur les verres

Figure 1.1 : Phénomène de transition vitreuse.

Figure 1.2 : Représentation bidimensionnelle de :

- a) la structure de la silice cristalline et
- b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (● : Si, ○ : Oxygène).

Figure 1.3 : Représentation schématique plane d'un verre sodique ; les ions modificateurs cassent le réseau en se liant à des atomes d'oxygène non pontants.

Chapitre 2 : Technique d'analyses

Figure 2.1 : Le spectre électromagnétique

Figure 2.2 : élongation de la distance interatomique

Figure 2.3 : (a) Spectrophotomètre Perkin Elmer spectrum One

(b) Spectrophotomètre SHIMADZU

Figure 2.4 : Réfraction de la lumière

Figure 2.5 : L'appareil de Métricon

Figure 2.6 : (a) Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC « NETZSCH »

(b) Schéma simplifié d'une cellule DSC

Figure 2.7 : Courbe DSC d'un verre

Figure 2.8 : Analyseur thermomécanique TMA 2940(TA Instruments)

Figure 2.9 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques

Figure 2.10 : Variation de la viscosité avec la température

Figure 2.11 : Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330

Figure 2.12 : différents modules élastiques

Figure 2.13 : Montage expérimental utilisé pour la détermination des modules élastiques

Chapitre 3 : les verres pyrex et crista

Figure 3.1 : une éprouvette en pyrex

Figure 3.2 : Cycle boroxol

Figure 3.3 : Agression de l'acide sur le verre borosilicate en fonction de la concentration

Figure 3.4 : Courbes de transmission pour verre borosilicate pyrex

Figure 3.5 : Produit en verre Cristal

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Figure 4.1 : Etapes d'élaboration des échantillons vitreux (coulées)

Figure 4.2 : Spectres infrarouges : (a) absorbance des verres pyrex et cristal

(b) transmittance des verres cristal et pyrex

Figure 4.3 : Allure générale de l'élongation d'un verre en fonction de la température

Figure 4.4 : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Notions générales sur les verres

Tableau 1-1 : Critère de Goldschmidt.

Tableau 1-2 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant.

Tableau 1- 3 : Évolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs.

Chapitre 3 : les verres pyrex et cristal

Tableau 3-1 : Les Propriétés Thermiques du Pyrex

Tableau 3-2 : Les Propriétés mécaniques du Pyrex

Tableau 3-3 : Composition chimique du cristal

Tableau 3-4 : propriétés de verre cristal au plomb

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Tableau 4-1 : la composition chimique (% mol) des verres étudiés

Tableau 4-2 Valeurs de l'indice de réfraction des verres étudiés

Tableau 4-3 Valeurs du coefficient de dilatation thermique des verres étudiés

Tableau 4-4 : Températures caractéristiques des verres pyrex et cristal

Introduction générale

Introduction générale

Le verre est un matériau omniprésent dans notre quotidien, est connu à l'état naturel depuis la préhistoire. Pourtant, plusieurs millénaires ont été nécessaires pour maîtriser la fabrication de ce matériau et le rendre transparent.

Le verre existe naturellement sur terre depuis plusieurs centaines de milliers d'années 100.000 avant notre ère, les hommes préhistoriques connaissaient déjà l'obsidienne, un verre naturel d'origine volcanique, et l'utilisaient pour fabriquer des outils et des pointes de flèches.

Le verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [1] dans l'ancienne Mésopotamie, Il s'agissait de verres silico-sodo-calciques très proches de par leur composition des verres industriels actuels. Ils étaient obtenus par la fusion du sable avec des alcalins provenant des algues marines ou certains minéraux tel que le natron (est une variété naturelle de carbonate de sodium. C'est un carbonate de sodium hydraté (Formule chimique : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)). Sa découverte est vraisemblablement liée à des activités telles que la métallurgie et à la poterie. À ses débuts, le verre était essentiellement utilisé dans la fabrication de bijoux et de perles apparus qu'à partir du 3ème siècle avant JC. Les plus anciens objets datés en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte 3000 ans avant J-C. À cette époque, il ne s'agissait pas de matériaux transparents ou translucides mais de verres opaques, de couleur verte ou bleue.

Aujourd'hui, la notion de verre a été généralisée à tout solide non cristallin et les travaux de Tammann (1930) [2] ont orientés les recherches vers l'étude de l'état vitreux considéré comme un état physique de la matière. La recherche scientifique et la technologie verrière ont marché ensemble pour aboutir à un véritable épanouissement de la science du verre dans la période 1950-1960 [3] où toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été appliquées pour l'étude du verre. Dès ce moment-là, le verre devient accessible à tout le monde et devient une source de créativité pour l'architecture contemporaine et occupe une place importante dans 3 secteurs clés de l'économie : le bâtiment, les emballages et la communication.

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement :

- Les verres Silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-NaO}_2\text{-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. NaO_2 abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-NaO}_2$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. l'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.
- Les verres de borosilicates du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ sont employés principalement en chimie (pyrex – vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation (résistance au choc thermique)
- Les verres de silicates de plomb du système $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$ qui constitue le verre cristal. L'oxyde de plomb PbO augmente l'indice de réfraction et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80)% il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X .il diminue la T_g .

Notre travail consiste à étudier et à comparer les propriétés thermiques et optiques du verre pyrex et du verre cristal.

Ce mémoire est axé sur quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons des notions générales sur les verres en rappelant les définitions, la transition vitreuse, la formation des verres, la structure du verre et les conditions de sa formation. On termine ce chapitre par une classification des verres (naturels, synthétiques).

Dans Le deuxième chapitre nous allons montrer les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les verres d'oxydes étudiées.

Le troisième chapitre nous présentons la description détaillée des propriétés thermiques et optiques des verres du type pyrex et du type cristal.

Dans le quatrième chapitre on présentera les principaux résultats et discussion obtenus sur les mesures thermiques et optiques des verres pyrex et cristal.

On termine cette étude par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1

Notions générales sur les verres

I. Le verre

I.1. Définition

Plusieurs définitions ont été proposées pour un verre. On peut le considérer comme un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu. Lors de ce refroidissement, il acquiert les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin à longue distance et sans périodicité dans l'arrangement des atomes. Cette définition n'est pas générale car il existe des solides qui ne sont pas des verres comme par exemple les gels et répondent à cette définition. Ce qui a permis à Tammann (1939) [2] de postuler l'existence d'un état vitreux, et on peut définir le verre comme un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. Ce phénomène de transition vitreuse est caractéristique des matériaux indépendamment de leur formulation chimique ou de leur mode de préparation. On notera que, quelle que soit la température, l'enthalpie du verre est toujours supérieure à celle du cristal. L'état vitreux est donc un état métastable de la matière et seules des barrières cinétiques empêchent l'évolution du matériau vers un état stable.

I.2. Transition vitreuse

Lorsqu'on refroidit un liquide, en général, son volume diminue. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si la température diminue encore, le volume diminue mais avec un coefficient de dilatation plus faible ; en d'autres termes, le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide. La figure 1.1 permet de comprendre la formation d'un verre [3]. Partant de la phase liquide à haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante (figure 1.1a). Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g –plus exactement la température fictive- est définie comme

l'intersection des courbes $V(T)$ extrapolées à partir du liquide et du verre solide. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1.1b).

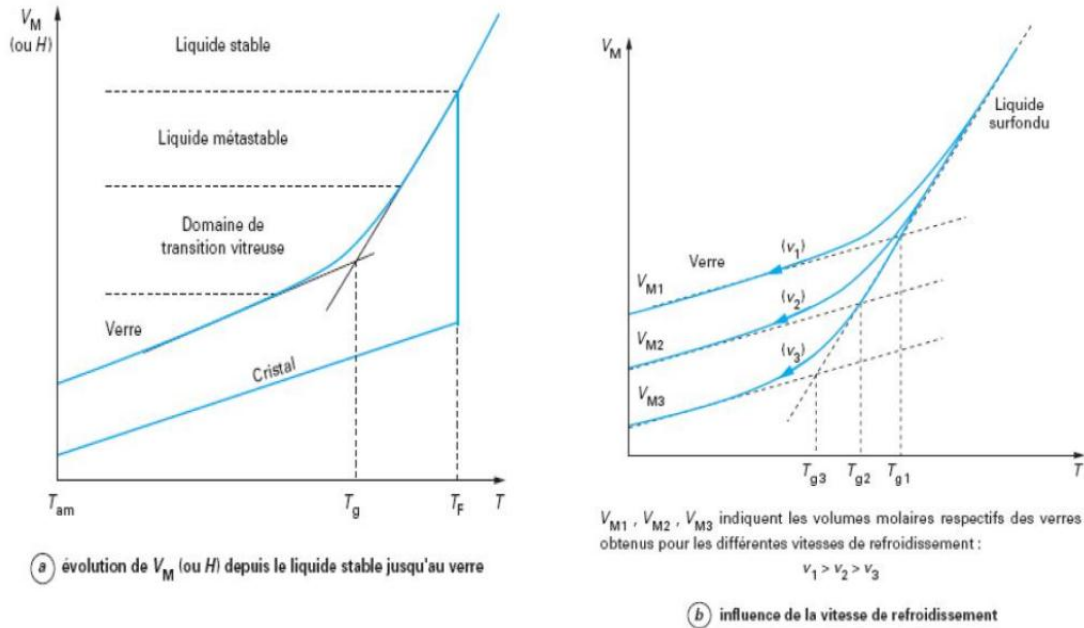


Figure 1.1 : Phénomène de transition vitreuse

- T_g : température de transition vitreuse.
- T_f : température de fusion.

I.3. Formation d'un verre

Le procédé consiste à faire une fusion complète d'un mélange de composés, généralement cristallins, suivi d'un refroidissement assez rapide pour éviter la cristallisation. La plupart des composés minéraux donnent par fusion, des liquides qui ont une viscosité faible (quelques centpoises). Ces liquides cristallisent en fondant. Tandis que d'autres ont une viscosité élevée de l'ordre de 10^5 à 10^7 poises. Ces derniers, au cours du refroidissement de leurs liquides fondus peuvent éviter la cristallisation à une température située au-dessus du point de fusion. La Viscosité augmente progressivement au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à

solidification du liquide. Lorsqu'un liquide se fige sans cristallisation, on dit qu'il forme un verre, c'est-à-dire qu'il a vitrifié ou il est à l'état vitreux.

I.4. Structure du verre

Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées

➤ Structure selon V. M. Goldschmidt

Goldschmidt [4] s'intéresse aux oxydes simples de formule générale A_mO_n et stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 ($0,2 < r_c / r_a < 0,4$) pour favoriser la formation du verre. Dans cet intervalle, seules les coordinations tétraédriques sont permises. Hors, on sait qu'il existe des verres contenant différents types de polyèdres. On sait également que certains oxydes vérifiant pourtant la condition de Goldschmidt ne vitrifient pas comme c'est le cas du BeO . Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau 1-1).

Tableau 1-1: Critère de Goldschmidt.

Oxyde	r_c/r_a	Vitrification
MgO	0,53	difficile
TiO ₂	0,45	difficile
Al ₂ O ₃	0,39	difficile
GeO ₂	0,30	aisée
SiO ₂	0,19	aisée
P ₂ O ₅	0,13	Aisée
BeO	0,12	difficile
B ₂ O ₃	0,09	Aisée

➤ Structure selon Zachariasen :

L'hypothèse de Zachariasen [5] repose sur le constat : la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition doit être faible. Considérons par exemple, le tétraèdre $[SiO_4]^{2-}$ dans les silicates. Dans le cristal ces tétraèdres sont ordonnés régulièrement (figure 1.2a), tandis que dans le verre ils forment un réseau désordonné (figure 1. 2b). Après ce constat, Zachariasen a posé les quatre conditions suivantes de formation des verres d'oxydes :

- a) La coordinence du cation doit être petite.
- b) un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations.
- c) les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- d) trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de type R_2O_3 , RO_2 , et R_2O_5 , ce qui, par exemple, est confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

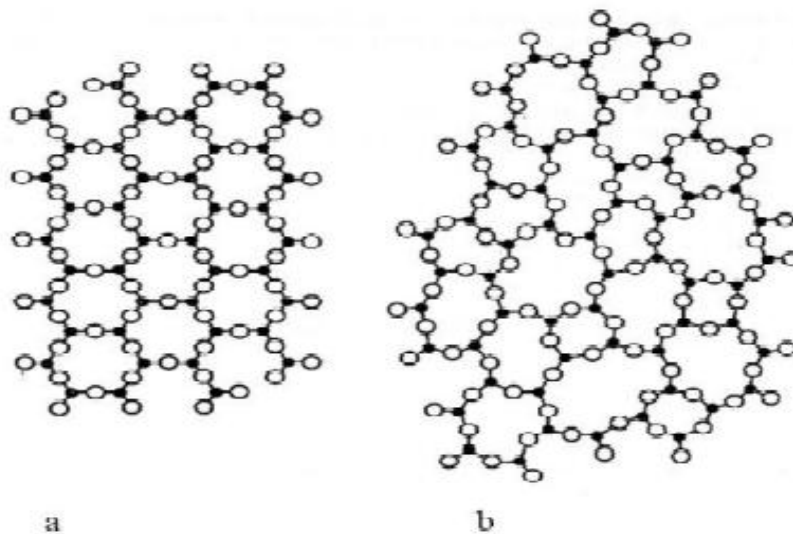


Figure 1.2 : Représentation bidimensionnelle de :
a) la structure de la silice cristalline et
b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (● : Si, ○ : Oxygène).

Zachariasen définit trois types de cations selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux : Les cations formateurs de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre un oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau.

Les cations modificateurs de réseau ne constituent pas directement le réseau vitreux. Ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.

Les cations intermédiaires peuvent avoir un de formateur ou de modificateur en fonction de la composition du verre.

Le tableau 1-2 donne la classification des principaux oxydes dans la pratique :

Tableau 1-2: Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant

Oxydes formateurs		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Symbole	Électronégativité du cation	Symbole	Électronégativité du cation	Symbole	Électronégativité du cation
SiO ₂	1.8	Al ₂ O ₃	1.5	Li ₂ O	1.0
B ₂ O ₃	1.9	PbO	1.8	Na ₂ O	0.9
P ₂ O ₅	2.1	ZnO	1.5	K ₂ O	0.8
GeO ₂	1.8	CdO	1.4	Rb ₂ O	0.8
As ₂ O ₅	2.0	TiO ₂	1.5	Cs ₂ O	0.7
As ₂ O ₃	1.6			CaO	1
V ₂ O ₅	2.0			La ₂ O ₃	1.2

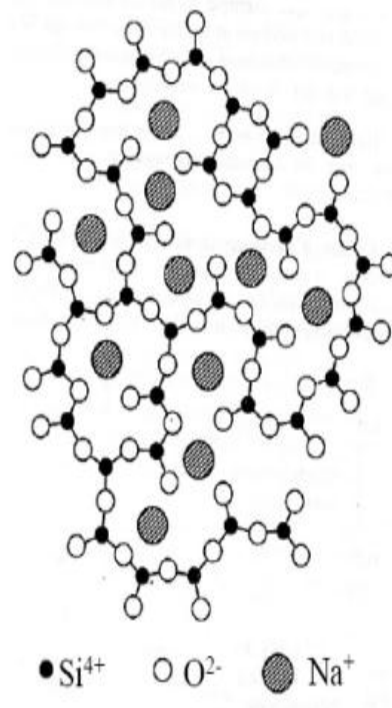
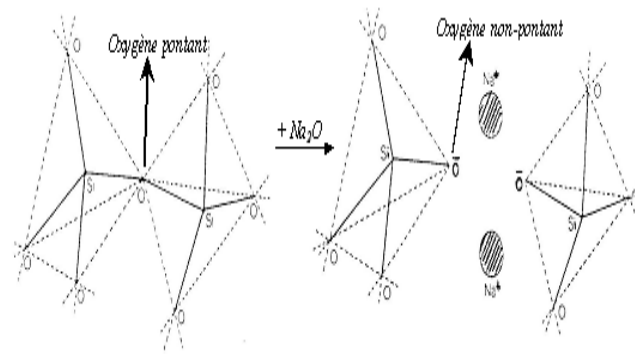


Figure I.3 : Représentation schématique plane d'un verre sodique ; les ions modificateurs cassent le réseau en se liant à des atomes d'oxygène non pontants.

➤ Structure selon M. Poulain

M. Poulain a posé en 1989 un nouveau modèle de structure des verres multi composants halogénés [6]. Il postule que le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique. Les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient en raison des répulsions électrostatiques. D'autres parts ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. M. Poulain propose le critère suivant :

$$2.5 < F_c / F_a < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tab 1. 3) La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Tab 1- 3 : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F_c/F_a	9.6	6	6.1	4.8

I.5. Classification des verres

I.5.1. Verres naturels

Sont des verres possédants une composition voisine de celle des verres industriels courants. On les trouve dans les roches éruptives en proportion plus ou moins élevées. Ils sont à base de silice SiO₂, et de Na₂O et CaO.

I.5.2. Verres synthétiques

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique: les verres inorganiques à base d'oxydes, surtout les silicates sont les plus importants.

1. Verres d'oxydes

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Formateur de réseau peuvent vitrifier seuls.

A. Verre de silice: « SiO_2 »

La silice est le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi improprement «quartz fondu » est un verre type dont la structure est à base de tétraèdres (SiO_4) formant un réseau tridimensionnel désordonné.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5 μm , leur T_g supérieure à 1000°C . Ils présentent aussi une grande stabilité thermique et sont très résistants à la corrosion.

L'importance technique du verre de silice est dû à son excellente résistance aux agents chimiques et de son faible coefficient de dilatation ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

La silice possède une bonne transparence dans l'ultraviolet, En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de 5.10^{-6} m . Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique.

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

B. Verres de borate: « B₂O₃ »

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B₂O₃ qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, A cause de son hygroscopique (le verre de B₂O₃ est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les boroaluminates du système CaO-B₂O₃-Al₂O₃ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système

80SiO₂-15B₂O₃-5Na₂O est la plus adoptée dans **les verres de Pyrex, Simax** ou **Vycor**. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique

(Voisin de $3.10^{-6}K^{-1}$) et leur bonne résistance chimique.

C. Verre de phosphate : « P₂O₅ »

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR.

L'anhydride phosphorique vitreux n'a pas de résistance hygroscopique suffisante pour être utilisé seul. Sa structure est à base de tétraèdres (PO₄) distordus, l'une des quatre liaisons étant double, seules 3 liaisons participent à la formation du réseau. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement [7, 8].

De séries de verre phosphaté ont été développé tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

D. Verre sodocalcique (Oxydes modificateurs de réseau)

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

E. Verres de Germinâtes « GeO_2 »

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso -structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières [9].

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

2. Verres d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds tels que GeO_2 [10], As_2O_3 [11], Sb_2O_3 [12], TeO_2 [13], WO_3 , ont aussi des propriétés remarquables. Ils possèdent des indices de réfraction élevés et une large transmission dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 μm [12]. Ils sont utilisés comme guide d'ondes pour la transmission des signaux., ces oxydes sont utilisés comme amplificateur optique.

3. Verres de Chalcogénures

On appelle un chalcogène les éléments **S, Se, Te**. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [14]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 - Ag_2S , Sb_2S_3 - Ag_2S , B_2S_3 - Li_2S [15] ou ternaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 . Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à 30 μm). Ils possèdent également une température de ramollissement entre 100-300C° et une

faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, ...).

4. Verres d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_3$, ou d'autres verres halogénés comme: $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [16].

5. Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F^- très voisin de l'ion O^{2-} ($r F^- = 1,285$; $r O^{2-} = 1,35$). Les verres de BeF_2 (le fluorure de beryllium) est un «formateur» de réseau iso structural affaibli de la silice, la structure est formée de tétraèdres (BeF_4). Le verre de BeF_2 et les fluoroberyllates, isostructuraux des silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF_2 - CaF_2 - AlF_3 - BeF_2 ont été proposés. La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain [17]. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu m$ dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN: $53ZrF_4 + 20BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3 + 20NaF$ [18] ou le ZBLA: $57ZrF_4 + 36BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3$. Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

6. Les verres de chlorures

Le système vitreux à base de ZnCl_2 qui est le plus connu des verres de chlorures [19], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Des études plus récentes [20] ont montré que la structure de ZnCl_2 vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl^- formant avec les ions Zn^{2+} des tétraèdres distordus $[\text{ZnCl}_4]^{-2}$

L'addition d'ions chlorures engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs, ce type de verres possède des domaines de transparence en infrarouge beaucoup plus étendus (jusqu'à $9 \mu\text{m}$) par rapport aux verres fluorozirconates. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de $1,3 \mu\text{m}$, si les conditions de stabilité thermique et chimique sont réunies pour le fibrage.

7. Verre Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de $2 \mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5 \mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

8. Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

a) Alliages métal – métalloïde

$(M_1M_2\dots)_{80}(m_1m_2\dots)_{20}$ où M_1 est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et m_2 un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) Alliages métal – métal

Exemples: $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$, $Ni_{60}Nb_{40}$. On a également $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{30}P_{20}$.

Certains verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement («Metglas» de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées. Les verres métalliques ont une forte résistance à la corrosion. Leur comportement est soit Ferro soit ferrimagnétique. La supraconductivité a été observée dans certains cas avec des températures de transition, soit plus élevées, soit plus basses que pour Les Phases cristallisées.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans, par exemple dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB, et comme revêtement anticorrosion.

Chapitre 2

Techniques d'analyses

Dans ce chapitre nous allons montrer les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les verres d'oxydes étudiées, ainsi que les conditions de synthèses de ces matériaux.

Parmi ces techniques de mesures on distingue :

- I. Mesures optiques
- II. Mesures thermiques
- III. Mesures mécanique

I. Mesures optiques

I.1. Transmission dans l'infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre les rayonnements visibles et les micro-ondes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 régions (figure 2.1) :

- proche infrarouge 0,8 à 2,5 μm soit 13300-4000 cm^{-1}
- le moyen infrarouge 2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}
- lointain infrarouge 25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}

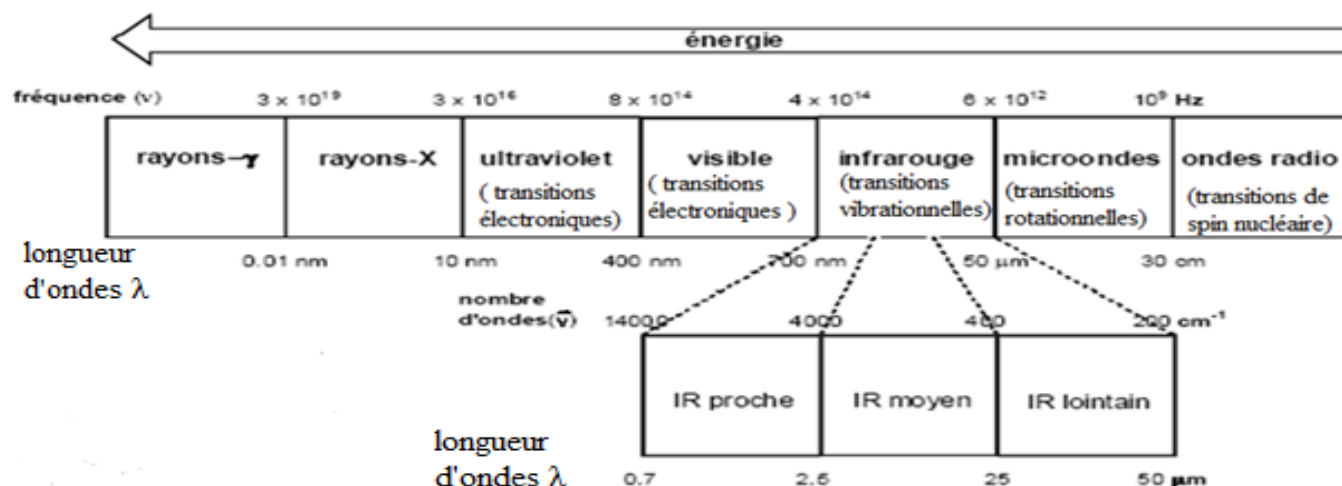


Figure 2.1: Le spectre électromagnétique

- ❖ La spectrométrie infrarouge est appliquée à la détermination qualitative et quantitative des espèces moléculaires de tous types.
- ❖ La région la plus couramment utilisée est l'infrarouge moyen: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (2,5 à 25 μm). (des spectres d'absorption, d'émission, de réflexion et sont employés)
- ❖ La région du proche infrarouge de $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$ (0,75 - 2,5 μm) trouve également une utilité considérable pour la détermination quantitative de routine (eau, CO_2 , faible concentration. hydrocarbures, azote amine, de nombreux autres composés).
- ❖ La région de l'infrarouge lointain $400-10 \text{ cm}^{-1}$ a été utilisée pour la détermination des structures des espèces inorganiques et organométalliques.

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

il existe deux types de modes de vibration :

- Le mode d'élongation, appelé mode de vibration de valence ou « stretching » ; ce mode concerne la vibration le long de la liaison qui est considéré comme un ressort. (figure2.2)

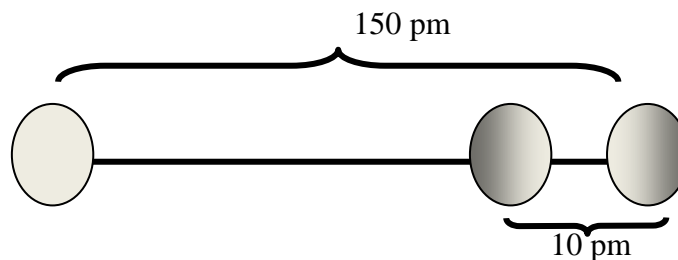


Figure 2.2 : élongation de la distance interatomique

On rappelle l'expression de la fréquence de vibration :

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec c : Vitesse de la lumière

μ : masse réduite des vibrateurs ou des groupements atomiques concernés

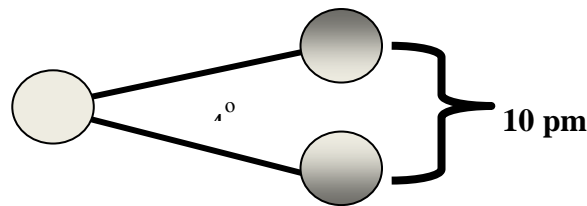
Pour un vibrateur diatomique de masse m_1 et m_2 , on

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

K : Constante de force de la liaison vibrationnelle.

Les liaisons multiples plus énergétiques que les liaisons simples auront des fréquences d'élongation plus élevées

- Le mode de déformation se produit lorsque l'angle des liaisons varie. On parle alors de déformation ou (bending). Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan, ou hors du plan. Il existe également des déformations symétriques ou asymétriques.



Dans les verres, la longueur d'onde de coupure multi phonon limite de la transmission IR, est due aux vibrations de liaisons. Cette longueur d'onde d'absorption est donnée par la relation :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

Pour augmenter la transparence du matériau, il faut diminuer l'énergie de phonon en augmentant la masse réduite de la liaison. Par conséquent, la longueur d'onde de coupure est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Il faut donc synthétiser des verres dont les cations vitrificateurs sont lourds et peu chargés.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU (figure 2.3b) entre 4000 et 400 cm^{-1} sur des échantillons à faces parallèles, de $0,8$ à 6 mm d'épaisseur, et aussi sur des échantillons en poudre mélangés avec du KBr.

Ces spectrophotomètres permettent l'enregistrement immédiat et direct de la transmission (ou de l'absorption) ou la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde (μm) ou du nombre d'onde (cm^{-1}) Ou de l'énergie de la lumière incidente [21].



**Figure 2.3 : (a) Spectrophotomètre Perkin Elmer spectrum One
(b) Spectrophotomètre SHIMADZU**

I.1.1. Technique expérimentale

Pratiquement, on a utilisé la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr. On pèse une quantité de 1g de fine poudre de KBr (préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre d'environ 0.1mg. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis en met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 10 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer spectrum One (figure 2.3 a) pour déterminer sa transmission dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie ou nombre d'onde (cm^{-1}).

I.2. Transmission dans l'UV-Vis

Lorsque un verre est soumis à un rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet au visible (UV-Vis), l'énergie correspondante pourra provoquée des transitions d'ordre électronique entre différents niveaux énergétiques de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond à un gap d'énergie entre la

bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande; donc le verre n'est alors plus transparent. La valeur d'énergie de bande gap est déterminé par la relation:

$$E_g = hc / \lambda$$

E_g : l'énergie de la bande interdite en [joule]

h : constante de Planck $6,62 \times 10^{-34}$ (joule×S)

C : Célérité de la lumière : 3×10^8 (m.s⁻¹)

λ : La longueur d'onde de radiation électromagnétique exprimé en (m)

Nos spectres de transmission dans l'UV-Visible ont été enregistrés, à l'aide d'un Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 opérant entre 200 et 3000 nm.

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary Win UV. Ce dernier permet la mesure de spectre en mode d'absorption, de transmission ou de réflexion. Comme il permet de faire la conversion d'un mode à un autre.

Les échantillons de mesure se présentent sous forme d'un verre très bien polis, d'épaisseur de quelques millimètres.

I.3. L'indice de réfraction

Si un rayon lumineux passe de l'air, avec une vitesse C dans un verre, sa vitesse de propagation se réduit à V , à la suite des interactions qui s'effectuent entre le rayonnement lumineux et les ions qui composent le verre, donc lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différent, elle est réfractée. Cette réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière dans ces deux milieux. On Définit alors l'indice de réfraction n d'un milieu par le rapport :

$$n = \frac{C}{V}$$

Avec :

C : vitesse de la lumière dans le vide (l'air)

V : vitesse de la lumière dans le milieu d'indice n (verre)

Ce phénomène peut être décrit par la loi de Snell et Descartes selon la formule :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

Dans cette équation, θ_1 et θ_2 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 (figure 2.4). L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre. Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ . Ce phénomène s'appelle la dispersion. Lorsque la longueur d'onde λ augmente, la valeur de l'indice de réfraction n diminue. L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie D du sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$). Seules les compositions permettant d'obtenir des échantillons convenables présentant au moins deux faces perpendiculaires susceptibles d'être polies sont retenues pour les mesures de l'indice de réfraction. L'incertitude sur la mesure est inférieure à 0,005.

L'indice de réfraction des verres n , est généralement compris entre 1,4 et 2,2.

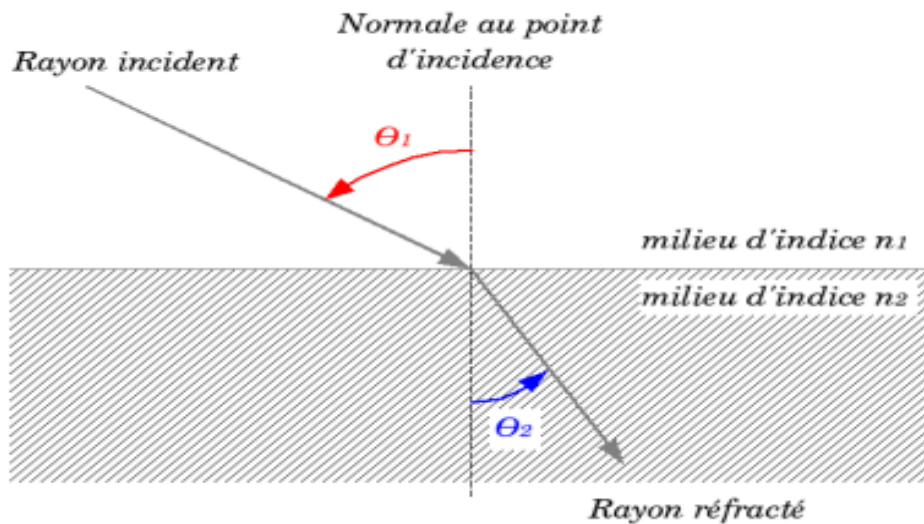


Figure 2.4 : Réfraction de la lumière

L'appareil de Métricon (figure 2.5) peut être utilisé aussi pour la mesure de l'indice de réfraction. L'échantillon à analyser (généralement une pastille de verre d'épaisseur de l'ordre du millimètre) est placé entre un prisme d'indice connu (n_p) et une tête pivotante.



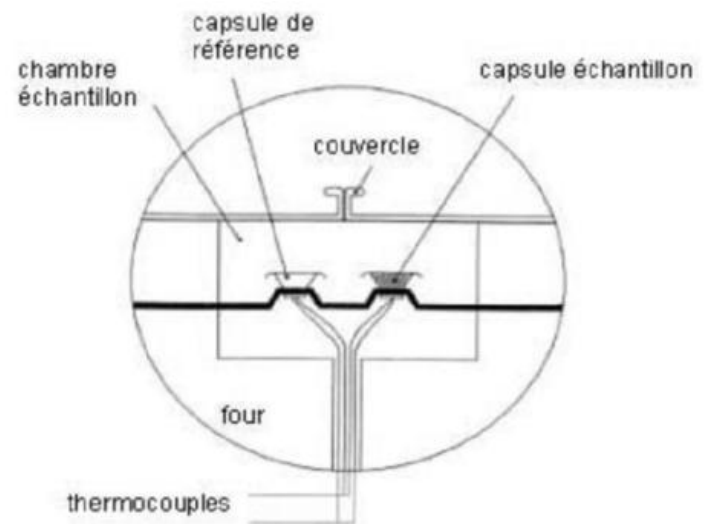
Figure 2.5: L'appareil de Métricon

II. Mesures thermiques

II.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)



(a)



(b)

Figure 2.6 : (a) Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC « NETZSCH »

(b) Schéma simplifié d'une cellule DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon en fonction de la température ou du temps. L'instrument de DSC de marque NETZSCH de référence STA449 F3 avec une vitesse de chauffe 10°C/min (Figure 2.6 a), se compose de deux éléments Une capsule de référence et une capsule contenant l'échantillon de masse comprise entre 5et15mg à caractériser, Les deux capsules sont en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (Figure 2.6 b). Les deux capsules sont chauffées selon un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique que subit l'échantillon. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Cette technique permet donc de mesurer les enthalpies de chaque changement physique ou chimique observé. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux. La Figure 2.7 présente une courbe DSC d'un échantillon de verre avec :

Tg : température de transition vitreuse

Tx : température de début de cristallisation

Tp : température de cristallisation total

Tf : température de fusion

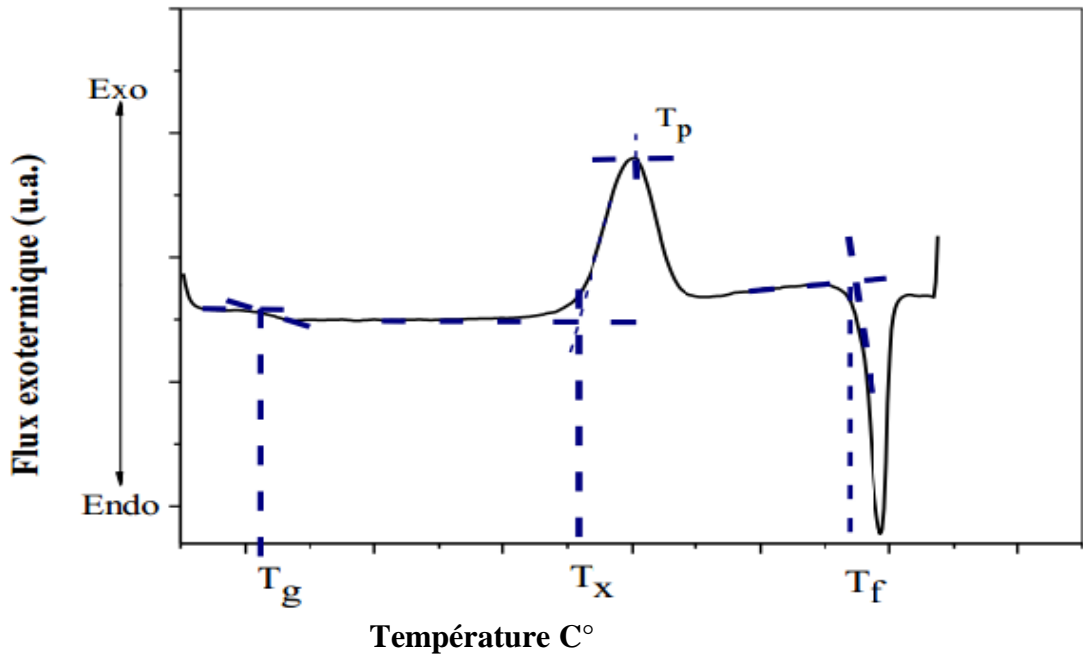


Figure 2.7: Courbe DSC d'un verre

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser.

- Un premier facteur dit critère de Hruby qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [22] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées jusqu'à 600°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_f .

- Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain [23] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g}$$

- On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage)

II.1.1. Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son C_p), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, le verre atteint la **température de transition vitreuse T_g** , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermogramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : **La température de début de cristallisation T_x** et la **température de cristallisation totale T_p** au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve dans un état solide et le thermogramme se présente en un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé.

L'augmentation de température conduit à la fusion de l'échantillon qui se manifeste par un pic endothermique, car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors **la température de fusion T_f** au début de ce pic de fusion.

La figure 2.7 présente une courbe DSC d'un verre avec les températures caractéristiques correspondantes.

Il faut par ailleurs préciser que Les températures T_x et T_p sont définis comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic. T_g est déterminée par le point d'intersection entre la tangente à la ligne et la tangente au Point d'inflexion de la courbe.

II.2. Coefficient de dilatation thermique

En général, le verre, comme tous les matériaux solides, subit une dilatation lorsque la température augmente. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation cubique ou volumique β ou encore par le coefficient de dilatation linéaire α . C'est à ce dernier que nous intéressons. Il est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T}$$

Avec :

L : Longueur de l'échantillon à la température T

L_0 : Longueur de l'échantillon à l'ambiante

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

II.2.1. Principe d'un analyseur thermomécanique (TMA)



Figure 2.8 : Analyseur thermomécanique TMA 2940(TA Instruments)

Les mesures du coefficient de dilatation ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments) (figure 2.8) qui mesure la dilatation en fonction de la température. Les échantillons sont mis sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm et d'un diamètre de 5 à 10 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde-échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de 2°C/min qui permet d'obtenir des résultats fiables. Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température $T_g - 20^\circ\text{C}$, (avant ramollissement de l'échantillon) puisque notre but n'est pas de déterminer les températures de transition et de ramollissement dilatométriques, mais seulement les coefficients de dilatation thermique. En fonction du chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement d'échantillon sous influence du chauffage. Les résultats sont exprimés tels que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyenne de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension température ($\Delta L/L_0 = f(T)$) et cela avec une erreur d'environ $\pm 1 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$. La figure 2.9 présente l'allure typique de l'élongation d'un verre en fonction de la

température. Cette dernière n'est pas totalement linéaire, c'est pourquoi nous calculons le coefficient α pour un intervalle de température entre ($20\text{C}^\circ - 300\text{C}^\circ$) pour tous les échantillons. En plus du coefficient, on peut déterminer la température de transition vitreuse dilatométrique T_g et la température de ramollissement dilatométrique T_s .

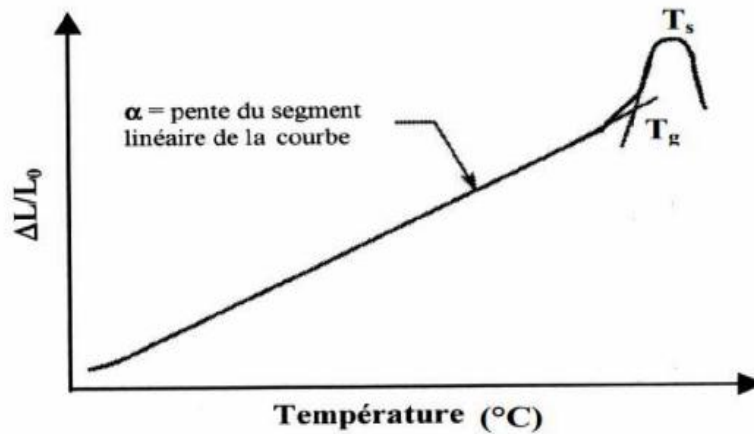


Figure 2.9: Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques

T_g : température de transition vitreuse dilatométrique

T_s : température de ramollissement dilatométrique

II.3. Viscosité

La propriété probablement la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité, car de nombreux processus en dépendent. La viscosité n'est pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend aussi étroitement de la nature et de la structure du verre fondu. La viscosité η est exprimée en Pascal \times Seconde (Pa.S) ou en poise ($1\text{Pa.S}=10$ poises). Par définition, η représente la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse deux plans parallèles distants d'un écart connu. La viscosité est exactement de 1 Pa.S si ces deux plans ont chacun une surface de 1 m^2 , sont distants de 1 m et nécessitent pour leur déplacement une force de 1N. Donc la viscosité est un paramètre physique caractérisant les solides pâteux et les liquides. Elle est très importante dans la technologie du verre, en particulier si l'on étudie la nucléation, la cristallisation ou la dévitrification. Lorsqu'il est solide, à température ambiante, un verre a une viscosité infinie. Lorsqu'on chauffe, la viscosité diminue brutalement au voisinage de T_g . En effet, à partir de cette température, le verre

devient progressivement liquide. La variation de viscosité peut alors être modélisée par une loi de type Arrhenius :

$$\ln \eta = \frac{E_{\eta}}{RT}$$

Avec

:

η : viscosité en poise

E_{η} : énergie d'activation de viscosité en KJ/mol

T : température en Kelvin

R : constante des gaz parfait, R= 8.32 [KJ/ mol].

II.3.1. Principe expérimental de mesure la viscosité

Pour mesurer la viscosité, on utilise la méthode du viscosimètre à plaques parallèles[24]. L'échantillon utilisé pour la mesure de viscosité doit être cylindrique à faces strictement parallèles et ne doit pas être trop grand car il se dilate et il se ramollit pendant la mesure, or il ne faut pas qu'il se coince dans la tête de mesure, on prend un échantillon de diamètre et de hauteur inférieur à 1cm.

On applique un poids sur l'échantillon par l'intermédiaire de la canne de mesure : un plateau situé sur l'axe de la canne permet de recevoir des masses calibrées prévues à cet effet. L'échantillon est placé entre deux plaques de silice pour permettre une répartition homogène de la charge, on prend soin de recouvrir l'échantillon de talc pour qu'il n'adhère pas à ces plaques. La mesure se fait de la température ambiante à une température $T = T_g + 80^{\circ}\text{C}$, la vitesse de chauffe est de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la charge utilisée est de 200g.

II.3.2. L'allure thermique de la viscosité

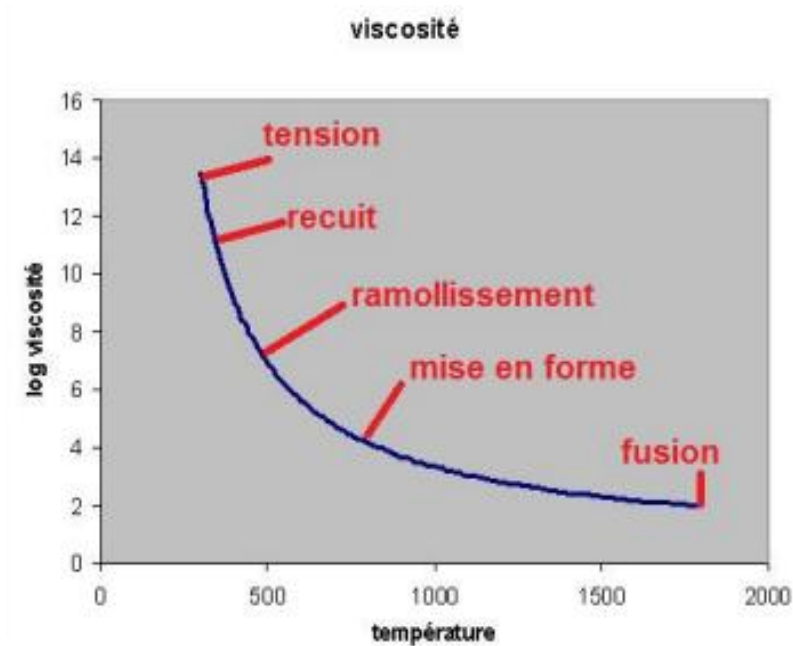


Figure 2.10 : Variation de la viscosité avec la température [25].

L'allure thermique de la viscosité est une caractéristique importante dans le processus d'élaboration du verre puisque c'est elle qui détermine le régime de fusion, le recuits et le mode de façonnage. Cette courbe (figure 2.10) est caractérisée par la formule suivante :

$$\eta = A e^{E_{\eta} / RT}$$

$$A = N \cdot h / V$$

Cette formule est valable pour le domaine $[T_g - T_f]$

A : constante qui dépend de la composition chimique du matériau.

N: nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ /mol).

h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ j.S).

V : volume molaire du corps.

E_{η} : énergie d'activation de viscosité en KJ/mol

R : constante universelle des gaz, $R = 8,314$ [KJ/ mol].

T : Température en [K] [26].

La courbe viscosité-température (figure 2.10) montre diverses températures remarquables:

- Température de fusion (viscosité de l'ordre de 10 Pa.s, c'est-à-dire $\log \eta \approx 1$): c'est la température à partir de laquelle le verre devenu liquide peut être affiné. La viscosité des verres liquides est 10 à 100 fois plus grande que celles de l'eau et des métaux liquides.
- Température de mise en forme (10^2 à 10^4 Pa.s, $\log \eta \approx 2$ à 4) : ce sont à ces températures que peuvent être effectuées les opérations de soufflage, de coulage, d'étirage..., comme on peut le constater dans les ateliers des souffleurs de verre.
- Température de ramollissement ($\log \eta \approx 7$) : à cette température, le verre s'effondre sur lui-même sous l'effet de son seul poids
- Température de recuit ($\log \eta \approx 12$) : les contraintes résiduelles sont éliminées.
- Température de tension ($\log \eta \approx 13$) : on peut refroidir le verre rapidement sans faire réapparaître les contraintes résiduelles éliminées lors du recuit.

La température de transition vitreuse est toujours comprise entre les températures de recuit et de tension [25].

III. Mesures mécaniques

III.1. Masse volumique

La masse volumique d'un verre appelée aussi densité, est définie comme étant la masse de la substance dans l'unité de volume. Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\rho = m / v \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Où ρ : la densité

m : la masse de l'échantillon de verre

v : le volume de l'échantillon

La densité est une propriété remarquable. Bien qu'elle n'a pas une grande importance pratique pour les applications. On a besoin de cette valeur pour déterminer d'autres propriétés [27], notamment le module d'élasticité.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont: La méthode de poussée d'Archimède et la Pycnomètre.

- a) Mode opératoire La méthode Pycnomètre à gaz d'hélium de type micromeritics Accupyc1330 (Figure 2.11) :



Figure 2.11: Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330

Le principe de mesure utilise deux chambres : une cellule est réservée à l'échantillon à analyser le volume et l'autre cellule d'expansion de gaz. Cet appareil utilise usuellement trois volumes standards (1cm^3 , 3.5cm^3 , 10cm^3). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante. L'échantillon pesé (masse $\geq 1\text{ g}$) est introduit dans la chambre de mesure, accompagné d'une bille dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. La précision de la mesure est de $\pm 0.00001\text{ cm}^3$.

- b) Mode opératoire la méthode d'Archimède, à l'aide de la balance hydrostatique :
- 1- Sèches le matériau ($T=110^\circ\text{C}$)
 - 2- Mettre les échantillons dans le bain-marie ($T=80^\circ\text{C}$)
 - 3- Après 30 minutes, retirer les échantillons, les essuyer avec chiffon humide et les peser à l'air.
 - 4- Fixer les échantillons sur la balance hydrostatique et les peser sous l'eau.

$$Mv = \frac{M1 - Msec}{M2 - Ma} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

M1 : Masse d'échantillon sec.

Msec : Masse spécifique de l'eau (Msec : 1g/cm^3).

M2 : Masse d'échantillon saturé pesé à l'air.

Ma : Masse d'échantillon saturé pesé sous l'eau [28].

III.2. Modules Elastiques

Un corps solide se déforme sous l'action d'une force de déformation. Si en supprimant cette force, la déformation disparaît, le corps est dit : élastique ou fragile.

La loi de Hooke [29] exprime que la déformation D est proportionnelle à la contrainte σ appliquée :

$$\sigma = M D$$

La constante de proportionnalité M est appelée le module élastique. Selon le type de déformation, il y a différents modules (E , G , K ou μ) (figure 2.12).

➤ Module d'Young E

Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (ou module d'Young), ce module définit la résistance du matériau avant la rupture.

➤ Module de cisaillement G et K

Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement caractérisé par le module de cisaillement G appelé aussi de glissement ou de torsion. Dans le cas d'une pression exercée sur toutes les faces on utilise le module de compression K .

➤ Coefficient de Poisson μ

Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Si on prend l'allongement relatif $\Delta d/l$ et la contraction transversale relative $\Delta d/d$ on définit alors le coefficient du poisson μ par le rapport :

$$\mu = \frac{\left(\frac{\Delta d}{l}\right)}{\left(\frac{\Delta d}{d}\right)}$$

Tous ces paramètres peuvent décrire les qualités ou les défauts du verre dans toutes les Situations de mise sous contrainte.

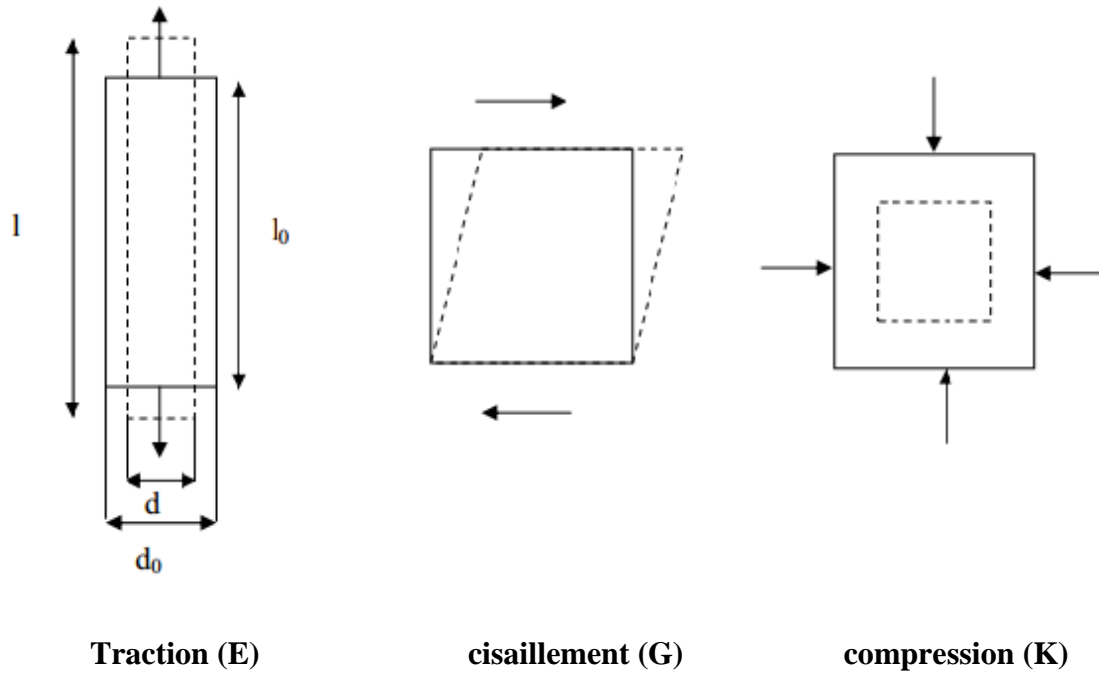


Figure 2.12 : différents modules élastiques

III.2.1. Principe Expérimental

La mesure des modules d'élasticité E , G , K et du coefficient de poisson μ est effectuée par échographie ultrasonore. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz. Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (figure 2. 13) Ce dernier qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'un gel. L'onde se propage dans le verre est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon. La vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau [30].

La mesure du t (μs) (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\tau}$$

Avec :

e : épaisseur de l'échantillon (mm).

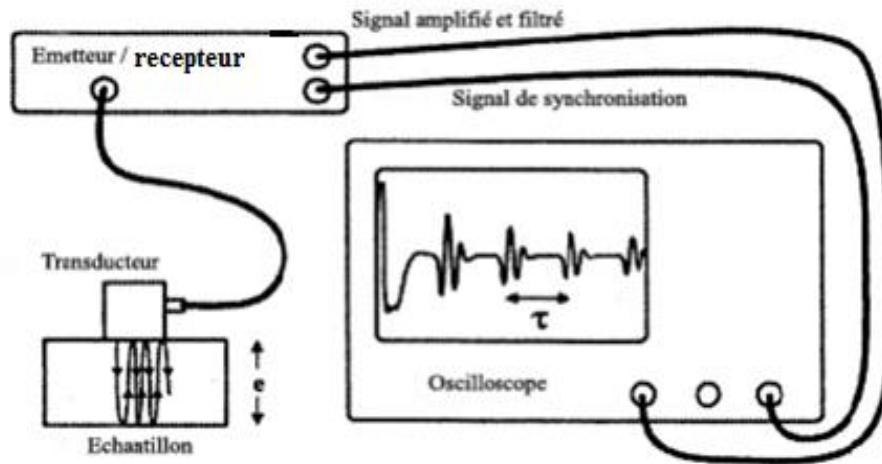


Figure 2.13: Montage expérimental utilisé pour la détermination des modules élastiques

❖ Calcul des modules élastiques

Les modules élastiques E , G , K , ν sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [21] :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad G = \rho \cdot V_T^2 \quad K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2/3) \quad \nu = \frac{E}{2G} - 1$$

Avec,

ρ : masse volumique du matériau (kg/m^3)

V_L , V_T : vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m/s)

E : module d'Young (Pa)

G : module de cisaillement (Pa)

K : module de compression (pa)

μ : coefficient de Poisson (sans dimension)

Chapitre 3

Les verres pyrex et cristal

Dans ce chapitre nous présentons la description détaillée ainsi les propriétés thermiques et optiques des verres du type pyrex et du type cristal.

I. Historique sur le verre pyrex

Le **pyrex** est un verre borosilicate présentant un faible coefficient de dilatation. Il est résistant à la chaleur car son coefficient de dilatation thermique est très faible.

Le verre au borosilicate fut mis au point initialement par le chimiste allemand Otto Schott, spécialiste de la technique du verre et fondateur de la **Schott AG en 1893**, soit 22 ans avant que **Corning** ne produise la marque **Pyrex**. Schott AG commercialisa son produit sous le nom de **Duran**.

En 1908, **Eugene Sullivan**, directeur de recherche chez **Corning Glass Works**, développa le Nonex, un verre au borosilicate à faible pouvoir de dilatation, capable de réduire les ruptures lors des chocs thermiques.

La société Corning remplaça le nom initial de Nonex et développa ses produits pour la grande consommation, en enrichissant leur composition en borosilicate. Le verre obtenu supportait les chocs thermiques et a été commercialisé dès 1915 sous le nom de **Pyrex** . [31]

À la fin des années 1930 et lors des années 1940, la société Corning introduisit aussi d'autres produits sous la marque Pyrex, et en particulier des verres à boire, en verre trempé et opaques, ainsi que des bols et des plats à four, puis une ligne de récipients Pyrex supportant les flammes ; ces verres au borosilicate avaient une teinte bleutée causée par l'addition de sulfate d'aluminium . [32] [33]

En **1958**, un département interne de design fut installé par John B. Ward. Il redessina les objets en Pyrex et les plats à four. Au fil des années, des designers comme Penny Sparke, Betty Baugh, Smart Design, TEAMS Design et d'autres, ont contribué à affiner le *design* de la ligne des produits.

En **1957**, Pyrex lance une ligne décor en introduisant de motifs différents [34]

C'est aujourd'hui une marque déposée, entrée dans le langage courant. Les articles sont produits par la société Newell, qui fut rachetée en **2005** par **Arc International** [35].

En 2013, la marque pyrex est rachetée par **Aurora Capital Group** [36] après des mois de négociations [37].

En 2015, la marque a fêté 100 ans d'existence en rééditant trois ustensiles en verre à travers une collection editor [38]



Figure 3.1 : une épreuve en pyrex

I.1. Définition Le verre borosilicate pyrex

Le verre "borosilicate" tire son nom des deux composés les plus abondants, la silice et les borates.

Le verre borosilicate ou verre à base de borosilicate représente une spécialité de verres supportant d'assez hautes températures. Ce type de verre présente une température de travail intermédiaire entre les verres traditionnels à base de soude et les verres cristal à base de plomb. Ces verres ont un faible coefficient de dilatation thermique et sont moins sensibles aux chocs thermiques. Ils présentent en outre une bonne résistance chimique.

Ses qualités peuvent se résumer par les trois points suivants :

- ❖ Verre neutre a haute résistance hydrolytique.
- ❖ Verre dur a point de ramollissement élève.
- ❖ Verre peu dilatable résistant bien au choc thermique.

I.2. Composition chimique du verre borosilicate pyrex

Selon les brevets du **National Institute of Standards and Technology**, le pyrex au borosilicate est composé (en pourcentage de son poids) de :

- 4 % bore
- 54 % oxygène
- 2,8 % sodium
- 1,1 % aluminium
- 37,7 % silicium
- 0,3 % potassium [39] [40]

Selon le fournisseur de la matière première Pulles and Hannique, le pyrex ou borosilicate qui constitue le verre Corning 7740 et ses équivalents, selon la formule du verre n° 8830 de Schott AG, est vendu sous le nom de marque de Duran [41].

Verre Pyrex = verre Schott Duran 3.3

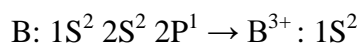
La composition des deux verres (Corning 7740 et Schott 8830) est donnée avec :

- **80,6 % de SiO₂** (silice)
- **12,6 % B₂O₃** (trioxyde de bore)
- **4,2 % d'Na₂O** (oxyde de sodium)
- **2,2 % d'Al₂O₃** (alumine)
- **0,05 % de Fe₂O₃** (oxyde de fer)
- **0,1 % d'CaO** (oxyde de calcium)
- **0,05 % d'MgO** (oxyde de magnésium)
- **0,2 % de Cl** (chlore)

I.3. Model structural du verre B₂O₃

Après les silicates, du point de vue technologique et scientifique, c'est les verres au bore qui sont intéressants.

❖ B₂O₃:



Hybridation $SP^2 \longrightarrow$ géomètre plane (trigonale)

(Le bore est tricoordonné(BO₃))

B₂O₃ Vitreux: structure intermédiaire peu commune; les triangles liées formant des anneaux planaires: **Anneaux de Boroxols**.

Le verre possède quelques aspects des propriétés comme des :

- Liaisons forte intra - anneaux, faibles de van der Waals inter- anneaux
- T_g (B₂O₃) ~260°C
- T_g (SiO₂) ~1200°C

Anneaux Boroxols:

- Sont des unités structurales très bien définies
- Peu commun parce qu'il ne se produit pas dans les polymorphes cristallins de B₂O₃ ; Il est très difficile cristalliser le verre B₂O₃ (probablement en raison de ces anneaux)

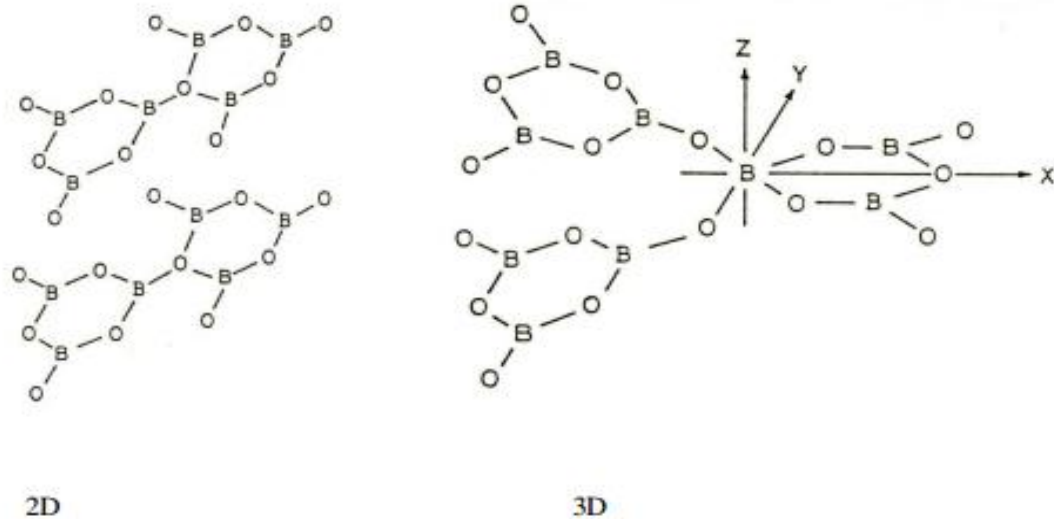


Figure 3.2 : Cycle boroxol [42]

Passage 2D→ 3D par introduction d'oxydes modificateurs dans la matrice B_2O_3

I.4. Propriétés du verre borosilicate pyrex

IL est le verre le plus utilisé dans la verrerie de laboratoire mais aussi dans la cuisine sous forme de plats (verre moulé). Ses propriétés physiques lui confèrent de bonnes résistances thermique et mécanique. Celui-ci permet des chauffages et des réfrigérations successifs sans dommages aux matériels. De ce fait, économique et durable, il se trouve être un excellent verre pour les laboratoires de recherche. Les propriétés les plus importantes sont énumérées ci-dessous.

I.4.1. Propriétés thermiques

Le verre borosilicate Pyrex présente d'excellentes propriétés thermiques aussi bien à hautes qu'à basse température. La température d'utilisation maximale recommandée pour la verrerie de laboratoire en Pyrex est de 500°C .

Le Pyrex a également un excellent comportement à basse température. Le Pyrex résiste jusqu'à -192°C . Les propriétés thermiques du Pyrex, sont présentées dans le tableau 3-1

Tableau 3-1 : Les Propriétés Thermiques du Pyrex

Coefficient de dilatation thermique linéaire α (20°C; 300 °C)	$\alpha = (3,3 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Température de transformation T_g	525 °C
Points de repère pour viscosités η du verre en Pa.s:	
10^{13} température de recuit supérieure	560 °C
$10^{7,6}$ température de ramollissement	825 °C
10^4 température de transformation	1260 °C
Température maximale admise pour utilisation de courte durée	500 °C
Conductibilité thermique à 90 °C	1,2 W/m. K
Capacité thermique spécifique moyenne entre 20 et 100 °C	$C_p_{20/100} = 0,8 \text{ kJ/kgK}$
Capacité thermique spécifique moyenne entre 20 et 200 °C	$C_p_{20/200} = 0,9 \text{ kJ/kgK}$

I.4.2. Propriétés mécaniques

Le verre est fragile, mais avant de casser, il a un comportement élastique.

Les propriétés mécaniques du Pyrex, sont présentées dans le tableau 3-2

Tableau 3-2 : Les Propriétés mécaniques du Pyrex

Densité ρ à une température de 25 °C	2,23 g / cm ³
Module d'élasticité E (module selon Young)	$64 \times 10^3 \text{ N} / \text{mm}^2$
Coefficient de Poisson μ	0,20

I.4.3. Propriétés chimiques

La résistance chimique du verre borosilicate pyrex est connue pour tous les produits. Il est très résistant à l'eau, aux solutions salines, aux substances organiques, aux halogènes comme par ex. le chlore et le brome et également à de nombreux acides. Par contre, l'acide fluorhydrique (HF), l'acide phosphorique (H_3PO_4) concentré ainsi que les liquides alcalins concentrés et à des températures élevées attaquent la surface du verre. On peut cependant utiliser sans difficulté le verre borosilicate à température ambiante en association avec des liquides alcalins présentant une concentration on allant jusqu'à 30 %.

➤ Résistance aux acides du verre borosilicate

On peut retirer de figures ci-dessous un complément d'information concernant les agressions des acides.

Les courbes de corrosion de la figure 3.3 montrent pour différents acides un effet maximum dans la plage de concentration on située entre 4 et 7M. À des concentrations supérieures, la vitesse de réaction diminue notablement, de sorte que l'épaisseur des couches attaquées n'est, après des années, que de l'ordre de quelques millièmes de millimètre. On parle donc à juste titre dans le cas du verre borosilicate d'un matériau résistant aux acides.

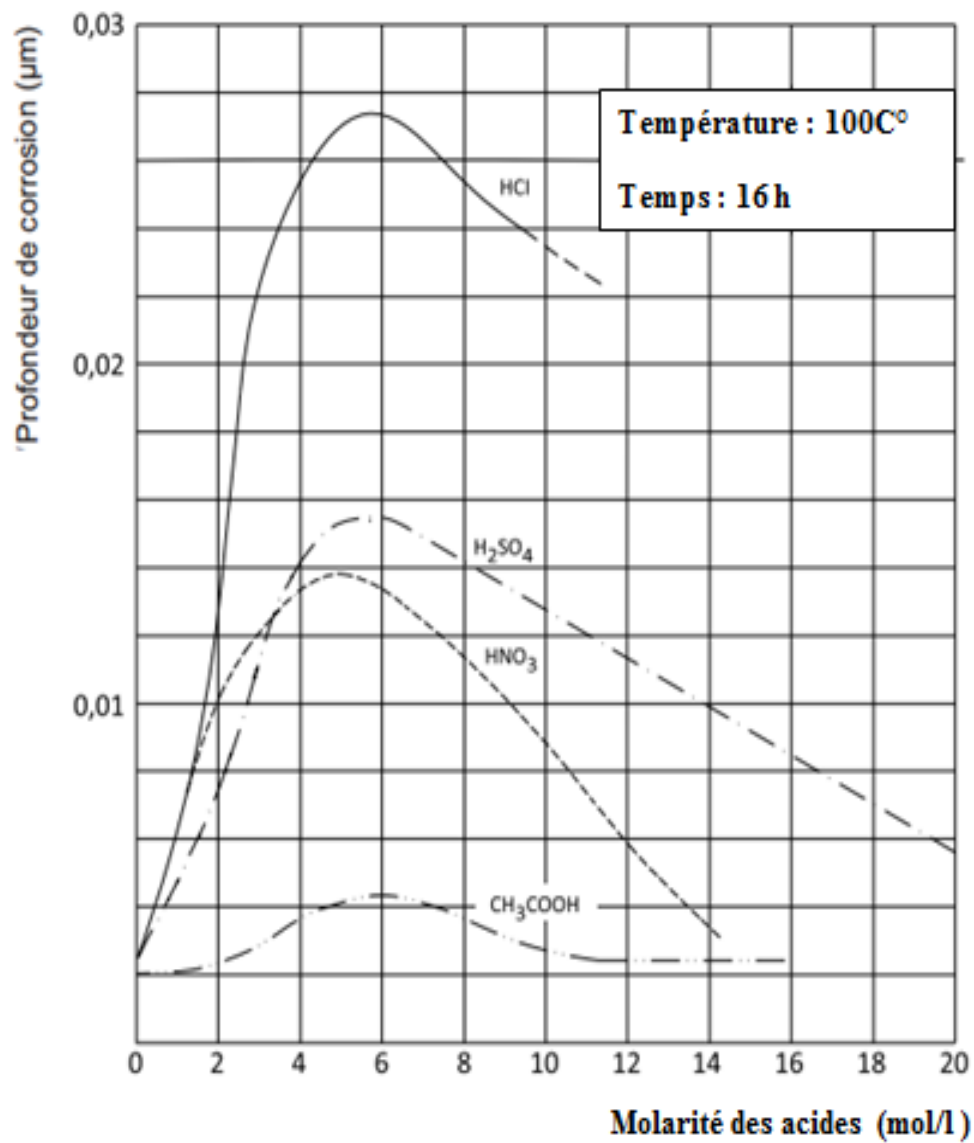


Figure 3.3 : Agression de l'acide sur le verre borosilicate en fonction de la concentration.

I.4.4. Propriétés Optiques

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière. Donc l'indice de réfraction de pyrex est :

Indice de réfraction ($\lambda = 587,6 \text{ nm}$) n_d

1,473

Le verre borosilicate pyrex ne présente pas d'absorption importante dans le domaine spectral visible et paraît de ce fait clair et incolore. Si l'on doit travailler avec des substances sensibles à la lumière, il est conseillé d'employer du verre borosilicate à revêtement brun (verre brun). Grâce à ce revêtement spécial, la perméabilité aux rayons UV est réduite à un minimum, car la crête d'absorption on se déplace à environ 500 nm, comme on peut également le constater sur la figure 3.4 ci-dessous.

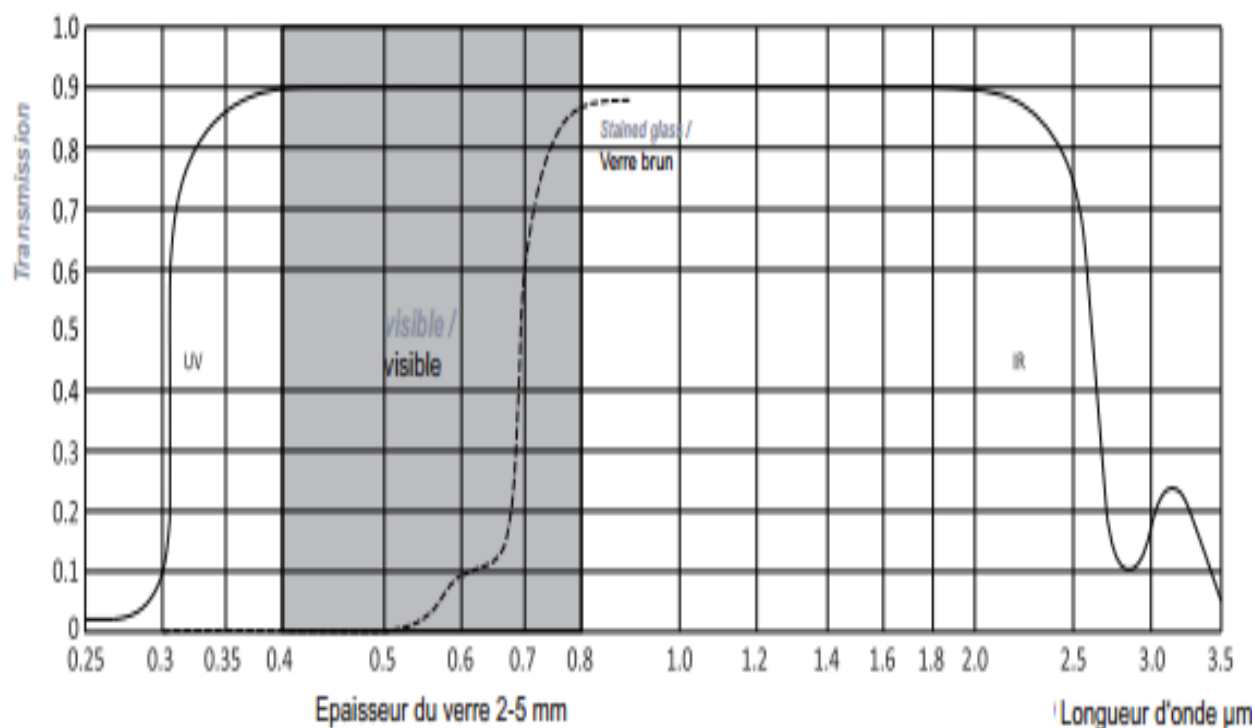


Figure 3.4 : Courbes de transmission pour verre borosilicate pyrex

I.5. Utilisations

Le pyrex est principalement utilisé pour :

- la vaisselle supportant les chocs thermiques (plat allant au four)
- la verrerie de laboratoire pouvant aller sur la flamme
- les vitres des poêles, inserts et autres foyers domestiques et industriels
- Les appareils industriels, ballons et capacités jusqu'à 500 litres, tuyauteries et colonnes jusqu'à 1 000 mm de diamètre
- la construction de réflecteurs de télescopes. [43]

Le verre borosilicaté est beaucoup utilisé dans l'industrie nucléaire. Dans ce cas, on fond les déchets radioactifs dans ce verre et on coule le tout dans des fûts d'acier inoxydable. Il est également employé comme composant principal des capteurs solaires thermiques à tube sous vide.

II. Histoire du cristal



Figure 3.5 : Produit en verre Cristal

Le Cristal est né en Angleterre au XVIII^{ème} siècle. Il est attribué à Stephen Falango vers 1627. En France, l'histoire du cristal débute en Lorraine avec la verrerie de Münzthal fondée en 1586, mais c'est seulement en 1767 que le roi Louis XVI lui confère par lettre patente le titre de « Verrerie royale de Saint Louis » et en 1782 François de Beaufort met au point la formule du cristal avec plus de 35 % de plomb.

Cinquante ans plus tard, la manufacture se consacre essentiellement au cristal et lance la mode et la notion de service de verres de luxe pour la table avec le célèbre modèle « Trianon ».

À la suite de Saint-Louis, les cristalleries se développent dans l'Est avec la cristallerie de Baccarat, faisant suite à la verrerie créée en 1767 avec un premier four à cristal en 1816 et en 1823 le premier service pour les tables royales et en 1861 le célèbre service « Harcourt » pour l'empereur Napoléon III.

Le cristal est une qualité de verre chauffée à 1450 °c. On y ajoute ensuite un minimum d'oxyde de plomb. Le cristal rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre. De plus, le verre est plus agréable à couper et à travailler.

En Europe, il existe par ailleurs des définitions techniques qui permettent de déterminer ce qu'est le verre et ce qu'est le cristal. Le verre contient moins de 4%

d'oxyde de plomb. Le cristal fin, ou la cristalline contient moins de 10% d'oxyde de plomb. Le cristal au plomb est constitué d'un mélange qui contient au moins 24% d'oxyde de plomb.

II.1.Définition le verre du cristal

Comme son nom ne l'indique pas, le cristal est un verre, c'est-à-dire un solide non cristallin, riche en plomb (jusqu'à 40 % de la masse en plus, et au moins 24 % **d'oxyde de plomb** PbO doit avoir été ajouté au verre).

Le plomb abaisse le **point de fusion** du verre, tout en stabilisant sa composition. Il le rend plus lumineux, plus dense et lui confère une sonorité particulière. Par ailleurs, le cristal, plus tendre que le verre est plus facilement taillé [44].

Le mot « cristal », issu du monde des minéralogistes et repris par les verriers ,est trompeur, car il s'agit d'un **matériau amorphe** ; ce n'est donc pas un cristal au sens physique ou physico-chimique du mot.

II.2.Composition du cristal

Depuis 1971, l'appellation « cristal » est protégée en Europe et dans de nombreux pays par des normes précises [45] [46]. Ce règlement a pour objectif de garantir l'authenticité et la qualité de l'article. Pour s'appeler « cristal », le verre doit répondre à trois critères portant sur la concentration d'oxydes métalliques (notamment l'oxyde de plomb PbO), la densité et l'indice de réfraction. Sa composition chimique est décrite dans le tableau 3-3.

Le cristal clair et transparent est obtenu par la fusion à haute température, pendant 36 heures, d'un mélange de :

- Trois parts de silice
- Deux parts d'oxyde de plomb
- Une part de potasse
- Et une certaine quantité de cristal cassé, qui en facilite la fusion

Tableau 3-3 : Composition chimique (% mol) du cristal

Dénomination	PbO	SiO ₂	K ₂ O	Densité	indice de réfraction
Cristal supérieur	30-40%	50%	20-10%	3,1	1,55
Cristal au plomb	24%	60%	10-15%	2,9	1,54
Demi-cristal	10%	60%	10%+ (20% Na ₂ O)	2,5	1,52

Pour les couleurs, on ajoute des oxydes de métaux de transition : oxyde de nickel pour le violet, de cobalt pour le bleu, de cuivre avec du chlorure d'or pour le rouge rubis.

II.3.Caractéristiques

La haute teneur en plomb du verre a pour effet :

- ❖ d'abaisser sa température de travail.
- ❖ Une matière plus souple, et donc plus facile à travailler.
- ❖ Facilite la taille et le polissage à froid de la pièce.
- ❖ Une augmentation de la transparence, de l'éclat, par accroissement de son indice de réfraction.
- ❖ Excellente protection contre les rayons X (utile pour les fenêtres de protection radiologique)
- ❖ Le verre contient du plomb il noircit lorsqu'on le chauffe au chalumeau.
- ❖ Le cristal est limpide, très sonore, très résistant à la dévitrification (attention : sa matière n'a rien de cristallisé)

II.4.Propriétés de verre au plomb « cristal»

Les propriétés physiques les plus importantes pour la construction d'appareils sont énumérées ci-dessous (tableau 3-4)

Tableau 3-4 : propriétés de verre cristal au plomb

	Formateurs % mol	Modificateurs % mol	Intermédiaires % mol	Masse volumique 10^3 kg/m^3	Coeff. Dilatation thermique 10^{-6} K^{-1}	Indice réfraction optique	Température mise en forme °C	Température ramollissement °C
	SiO ₂	K ₂ O	PbO					
Verre au plomb « cristal »	35	7	58	4,28	9,1	1,97	820	580

- ❖ plus la densité en plomb est élevée, plus la matière sera pure, avec un éclat supérieur. Les grandes Cristalleries comme Baccarat, Lalique contiennent jusqu'à 31% de plomb, elles détiennent l'appellation de cristal supérieur.
- ❖ Plus l'indice de réfraction est grand, plus le phénomène de réflexion totale se produit facilement, empêchant la lumière de ressortir de la matière.

II.5.Utilisation

- Si Les verres au plomb de composition : Silice 62% + oxyde de plomb 21%+ potasse 7%, On l'appelle **cristal** si la teneur en oxyde de plomb est supérieure à 24 %. Il sert en gobeletterie et en verrerie d'art, pour les téléviseurs et en électronique.
- En élevant la teneur en plomb (60%), on obtient un verre dense utilisé pour la protection des rayons X.
- Le cristal est aussi utilisé dans la verrerie industrielle pour des applications spécifiques. Par exemple certaines électrodes de mesures sont fabriquées en cristal.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Dans ce chapitre on présentera la méthode de synthèse de nos verres ainsi que les principaux résultats et Discussion des essais réalisés sur les verres de type pyrex et de type cristal.

I. Procédure expérimentale

I.1. Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont :

- L'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux (le sable de carrière est la source essentielle de SiO_2)
- L'oxyde de sodium (Na_2O), appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de Na_2O et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique
- L'oxyde de calcium (CaO), appelé stabilisant, issue de la décomposition de CaCO_3 .
Ces 3 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO).

D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées :

- L'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique
- L'oxyde de plomb pour accroître la densité, l'indice de réfraction et la brillance du verre (verre Cristal).
- L'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique (verre pyrex).
- L'oxyde de magnésium, par exemple, pour rendre le verre plus résistant.
- L'oxyde de fer pour donner au verre une teinte verdâtre.

Le tableau (4-1) rassemble la composition chimique des verres étudiés :

Tableau 4-1 : la composition chimique(% mol) des verres étudiés

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO	Fe ₂ O ₃
Borosilicate(Pyrex)	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05		0,05
Verre «cristal»	35				7			58	

I.2. Choix de creuset

IL dépend de la nature des composés utilisés et de leurs températures de fusion. Dans Notre cas, tous les produits de départ utilisés sont formés d'oxydes. Nous avons utilisés le creuset en verre sodocalcique : Ce type de creusets sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur à 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de synthèse de verre. La température de ramollissement de ces creusets est voisine de 800°C.

Mais pour d'autres compositions entrant dans l'élaboration de verre d'oxyde des caractérisations optiques, on fera recours à d'autres creusets tels que:

- **Creuset en silice:** Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à température de fusion supérieure à 1200°C.
- **Creuset en carbone vitreux:** Ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques.

I.3. Synthèse

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3 ou 5g, d'oxydes sont pesés selon le tableau 4-1 à l'aide d'une balance analytique. Le mélange est introduit dans un creuset en sodocalcique. Ce dernier est chauffé à une temperature voisinant 1000°C pendant environ 4-5 minutes, la composition enfournée subit diverses transformations complexes : déshydratation, dissociation des carbonates avec dégagement de CO₂, formation locale des composés par réaction en phase solide, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

Le bain fondu est visible à travers le creuset, il contient, de nombreuses bulles de gaz piégées. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu un temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.

Après l'obtention d'un bain homogène, il existe deux voies pour obtenir un échantillon vitreux :

- ❖ Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable : Faire une coulée en petites gouttelettes de 2 à 3 mm de diamètre sur la plaque en laiton à température ambiante (exploration d'un nouveau verre).
- ❖ Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, on coule les mélanges dans des moules en laiton préchauffés au dessous de la température de transition vitreuse (figure 4.1). On effectue alors un traitement thermique à cette température pendant 5h afin d'éliminer ou tout au moins minimiser les tensions mécaniques internes dues au choc thermique. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

Les échantillons massifs sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min.

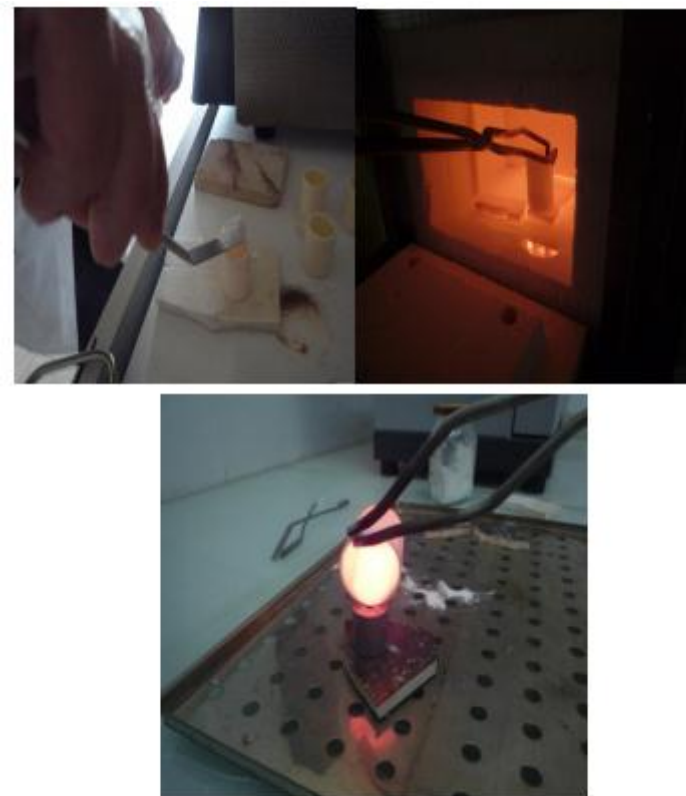


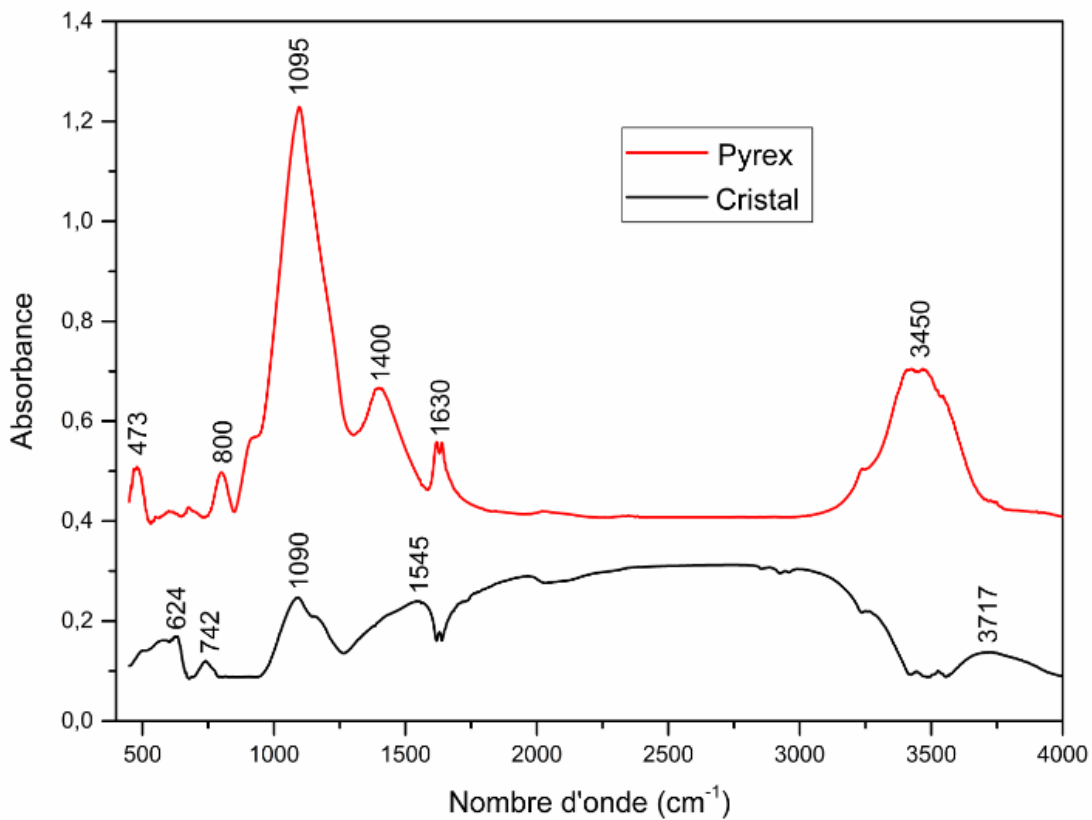
Figure 4.1: Etapes d'élaboration des échantillons vitreux (coulées)

II. Caractérisations

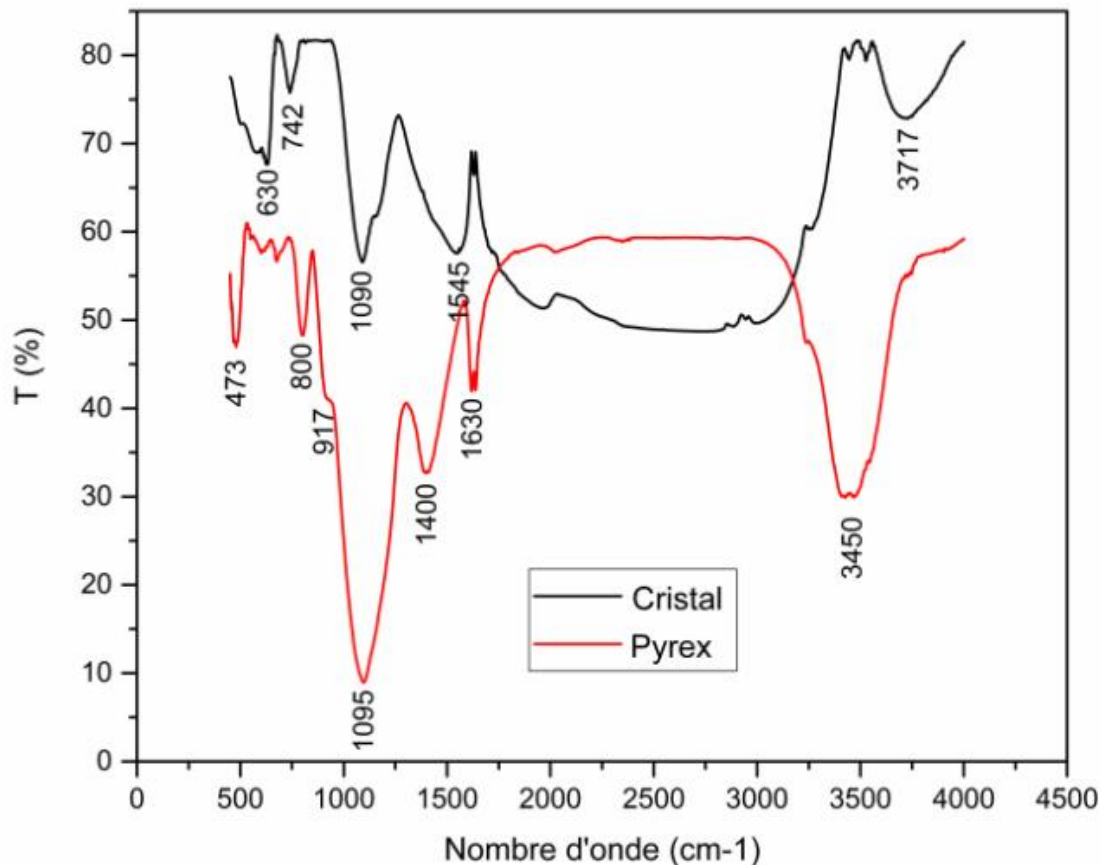
II.1. Analyse optique

II.1.1. Spectre infrarouge

Tous les spectres infrarouges mesurés dans notre travail ont été enregistrés entre 4000 et 400cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer spectrum One (figure 2.3 a), à partir d'un mélange de 1 mg de poudre environ dans 100 mg de KBr qui est transparent dans l'infrarouge. Les poudres sont mélangées puis pressées sous 10 tonnes pour former des pastilles très fines. , il sont donnés dans les figures (4.2 a et b).



(a)



(b)

**Figure 4.2: Spectres infrarouges : (a) absorbance des verres pyrex et cristal
(b) transmittance des verres cristal et pyrex**

➤ Interprétation spectre IR de pyrex

La transmittance atteint une valeur de 59, 5% pour des longueurs d'onde variant de 3, 1 μm à 5,7 μm , et la longueur d'onde de coupure multi phonon se situe à 21 μm .

Remarquons aussi la présence des bandes d'absorption, qu'on peut attribuer à :

- Une bande à 3450 cm^{-1} (2,9 μm) de forte intensité, due aux vibrations du groupe hydroxyle OH. Elle est liée à la contamination des produits de départ et aussi aux conditions de la synthèse.
- Une bande à 1630 cm^{-1} (6 μm) de faible intensité, à l'eau (H_2O) moléculaire à la surface de l'échantillon.
- La bande de vibration BO_3 à 1400 cm^{-1} (7 μm).

- Une bande à 1095cm^{-1} ($9\mu\text{m}$) vibration d'élongations asymétrique de Si-O des tétraèdres SiO_4 .
- Une bande à 917 cm^{-1} ($10,9\ \mu\text{m}$) vibrations d'élongation de B-O⁻ dans de tétraédre BO_4
- Une bande à 800 cm^{-1} ($12,4\mu\text{m}$) caractéristique du mode « breathing » des anneaux boroxol.
- Une bande à 473 cm^{-1} ($21\mu\text{m}$) déformation angulaire O-Si-O.

➤ Interprétation spectre IR de cristal

D'après la figure (4.2 b) On Remarque que la transmittance atteint une valeur de 48,7% pour des longueurs d'onde variant de $3,1\ \mu\text{m}$ à $5,7\ \mu\text{m}$, et la longueur d'onde de coupure multi phonon se situe à $15,8\ \mu\text{m}$.

On Remarque aussi la presence des bandes d'absorption qu'on peut attribuée à :

- La présence d'une large bande d'absorption autour de 3717 cm^{-1} ($2,7\ \mu\text{m}$), qui est assignée au mode de vibration du groupe hydroxyle OH. Elle est liée à la contamination des produits de dépôts et aussi aux conditions de la synthèse.
- Une bande à 1542 cm^{-1} ($6,5\ \mu\text{m}$) de faible intensité, à l'eau moléculaire à la surface de l'échantillon.
- Une bande à 1090cm^{-1} ($9\mu\text{m}$) vibration d'élongations de Si-O des tétraèdres SiO_4 .
- Une bande à 630 cm^{-1} ($15,8\ \mu\text{m}$) déformation de Pb-O dans d'unité PbO_4
- Une bande à 742 cm^{-1} ($13,5\ \mu\text{m}$) déformation de Pb-O dans d'unité PbO_3

II.1.2. L'indice de réfraction n_D

Les mesures de l'indice de réfraction ont été effectuées à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. La longueur d'onde de référence est celle de la raie D du sodium ($\lambda = 589,3\text{nm}$).

Les valeurs de l'indice de réfraction des verres de type pyrex et de type cristal sont rassemblées dans le tableau 4-2

Tableau 4-2 Valeurs du l'indice de réfraction des verres étudiés

verre	n_D
Pyrex	1,473
crystal	1,970

On remarque que la valeur de l'indice de réfraction de verre cristal est supérieure à celle de verre pyrex.

Interprétation

L'indice de réfraction augmente généralement avec la masse molaire des éléments qui composent le verre [47], donc l'oxyde de plomb (PbO) augmente l'indice de réfraction parce que la masse molaire de plomb (207,2g/mol) est supérieure à celle de bore (11g/mol).

D'autre part, l'indice de réfraction est directement lié à la polarisabilité du milieu c'est-à-dire la polarisabilité des ions, et le nombre d'éléments polarisables par unité de volume. La substitution d'un ion par un autre ion plus polarisable entraîne en général une augmentation de l'indice.

En effet l'ion Pb^{+2} est plus polarisable que le cation B^{+3} (les gros cations sont polarisables par contre les petits cations sont moins polarisants), d'où l'augmentation de l'indice de réfraction de verre cristal. Alors Plus l'indice de réfraction est grand, plus le phénomène de réflexion est totale et se produit facilement, empêchant ainsi la lumière de ressortir de la matière.

II.2. Analyse thermique

II.2.1. Coefficient de dilatation thermique linéaire

Lorsque la température d'un matériau augmente, l'amplitude de vibration des atomes, qui le compose, augmente. En général, cela entraîne une augmentation des distances entre atomes, il se produit alors une dilatation du matériau caractérisé par le coefficient de dilatation thermique α , dont la formule est donnée ci-après :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T}$$

Avec :

L : Longueur de l'échantillon à la température T

L₀ : Longueur de l'échantillon à l'ambiante

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

Les mesures du coefficient de dilatation ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments) (figure 2.8), Les échantillons sont mis sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm et d'un diamètre de 5 à 10 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde-échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de 2°C/min, Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température Tg-20°C. Les résultats sont exprimés tels que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyenne de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension température ($\Delta L/L_0=f(T)$) et cela avec une erreur d'environ $\pm 0,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

La figure 4.3 montre l'allure générale de l'élongation d'un verre en fonction de la température.

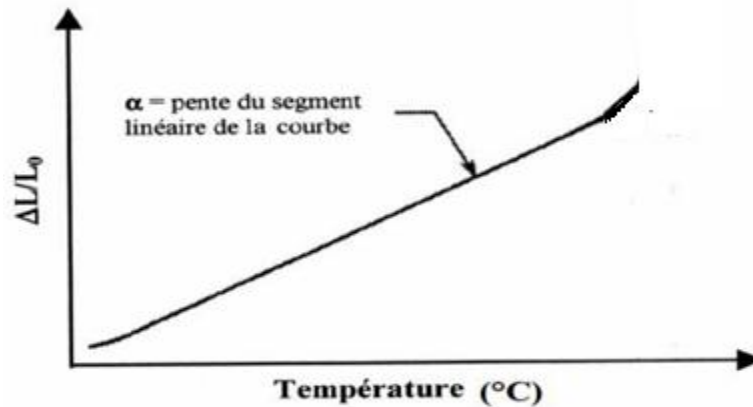


Figure 4.3 : Allure générale de l'élongation d'un verre en fonction de la température

En général, l'élongation ne suit pas une loi linéaire en fonction de la température. Ainsi, dans notre cas, le coefficient de dilatation thermique, noté α , est calculé pour un intervalle de température où l'élongation est linéaire à la température. Il sera défini ici entre (20- 300 C°)

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique α des verres étudiés sont regroupées dans le tableau 4-3

Tableau 4-3 Valeurs du coefficient de dilatation thermique des verres étudiés

verre	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$
pyrex	3,3
cristal	9,1

On observe la valeur α de verre cristal est supérieure à celle de verre pyrex

Interprétation

On remarque que le verre Pyrex présente un coefficient de dilatation thermique très faible, ceci est évident car la composition chimique de ce verre contient un pourcentage élevé en oxyde de silice et de bore (formateur), donc les oxygènes non pontant(ONP) diminuent et la

structure devient rigide, d'où l'oxyde de silice et de bor sont des oxydes connus par leur effet de diminuer le coefficient de dilatation .

D'autre part Le coefficient de dilatation thermique du verre cristal élevé car la composition chimique de ce verre contient un pourcentage élevé en oxyde de potassium (modificateur) et de oxyde de plomb (intermédiaire), Tandis que le taux de l'oxyde de silice (formateur) est faible, L'introduction des oxydes modificateur dans la structure diminue le nombre de liaison (ONP >>OP).

Donc la composition des verres influe sur la valeur de α , plus le pourcentage de silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc plus le verre est résistant.

II.2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures thermiques effectuées sur nos échantillons sont des analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) de type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (figure 2.6 a) réalisées au Laboratoire LSPN Université de Guelma-Algérie.

Les échantillons vitreux ont été broyés en poudre, puis introduits dans des capsules en aluminium . Le principe de la méthode est détaillé au chapitre 2. Les mesures ont été réalisées depuis la température ambiante jusqu'à 600 °C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère contrôlée.

La figure 4.4 présente une courbe d'analyse thermique DSC d'un verre.

L'ensemble des résultats des températures caractéristiques des verres pyrex et cristal est présente dans le tableau 4-4.

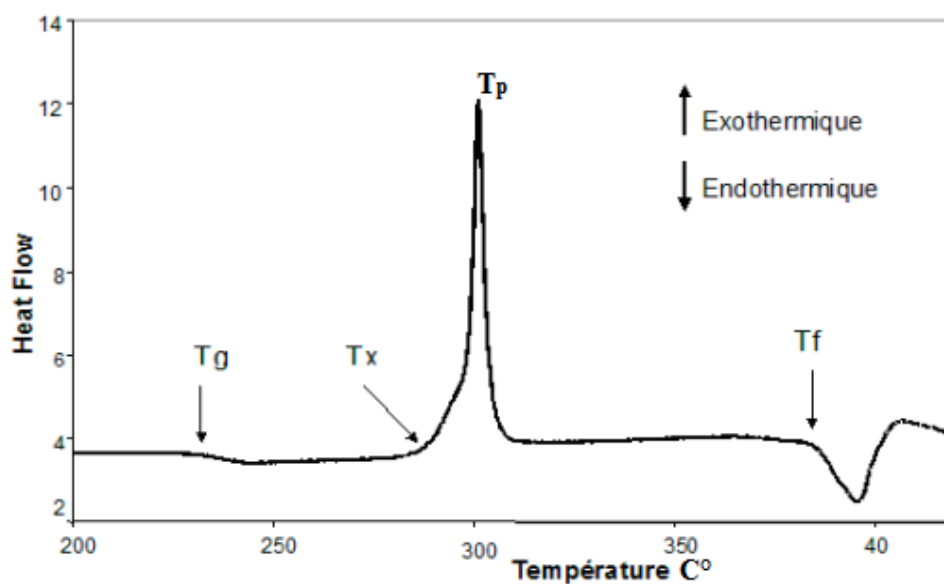


Figure 4.4: Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

Tableau 4-4: Températures caractéristiques des verres pyrex et cristal

verre	T_g (C°)	Temperature de ramollissement (C°)	Temperature de mise en form (C°)
pyrex	525	825	1260
cristal	441	580	820

D'une manière générale, on observe d'après le tableau 4-4 les Températures caractéristiques du verre pyrex sont supérieures à celle du verre cristal.

Interprétation

La température de transition vitreuse du verre pyrex est supérieure à celle du verre cristal à cause de la composition chimique de ce verre contient un taux élevé en oxyde de silice et de bor (80,6% SiO_2 et 12,6% B_2O_3).

On a: $T_g(\text{B}_2\text{O}_3) \sim 260\text{C}^\circ$

$T_g(\text{SiO}_2) \sim 1200\text{C}^\circ$

Avec la présence de l'oxyde de sodium, qui joue le rôle de fondant permet d'abaisser la température d'élaboration du verre.

D'autre part La T_g du verre cristal est Moins que la T_g du verre pyrex car la composition chimique du verre cristal contient un pourcentage élevé en oxyde de plomb (58%) et d'oxyde de potassium (7%) (modificateur) . Tandis que le taux de l'oxyde de silice (formateur) est faible (35%), d'ou la présence de l'oxyde de plmob provoque une diminution de Le température de transition vitreuse.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de cet mémoire ont permis d'étudier et de comparer les propriétés thermiques et optiques du verre pyrex et du verre cristal.

- En premier lieu, les propriétés thermiques du verre évoluent en fonction du pourcentage des éléments qui composent le verre.
 - D'où la valeur de la température de transition vitreuse de verre pyrex du système à base de (80,6% SiO₂ ; 12,6% B₂O₃ ; 4,2% Na₂O) est : T_g= 525C°, Tandis que la valeur de la température de transition vitreuse de verre cristal du système à base de (35% SiO₂ ; 58% PbO ; 7% K₂O) est : T_g= 441C°, Ceci s'explique par l'influence des mélanges des oxydes, les formateurs de réseaux (les vitrifiants), et les modificateurs de réseau (les fondants).
 - D'autre part Le coefficient de dilatation thermique de verre pyrex est très faible ($\alpha = 3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) par rapport à celle de verre cristal ($\alpha = 9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et les verres pyrex sont plus résistants que les verres cristal.
- En deuxième lieu l'évolution structurale des mélanges est mise en œuvre par Les résultats de l'infrarouge ; qui donne une idée sur la nature structurale de ces verres à savoir :
 - Les verres pyrex possèdent une transparence importante, en effet ils transmettent jusqu'à 21 μm . tandis que les verres cristal transmettent jusqu'à 15 μm .
 - l'indice de réfraction du verre pyrex $n_D = 1,473$ Moins que $n_D = 1,970$ de verre cristal. Alors Plus l'indice de réfraction est grand, plus le phénomène de réflexion est totale, d'où le verre cristal est opaque, il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X (utilisé pour les fenêtres de protection radiologique)
- En troisième lieu l'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence :
 - La densité des verres cristal $\rho = 4,28 \text{ g / cm}^3$ est supérieure à celle des verres pyrex $\rho = 2,23 \text{ g / cm}^3$.

Référence

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres)(1972).
- [2] G. Tammann, "Der Glaszustand", Voss (Leipzig), (1933).
- [3] J. Zarzycki, "Les Verres et l'Etat Vitreux", Edition Masson (Paris), (1982).
- [4] V.M. Goldschmidt, Geochemical distribution laws of the elements, Skrifter. Norske. Videnskaps. Akad., (Oslo), I. Matemat. Naturv. klass., N° 8, 7, (1927) 7-156
- [5] W. H Zachariasen, J. Chem. Soc. 54(1932) 3841.
- [6] M. Poulain, Glass systems and structures, A Comyns ed, Wiley & Sons (1989) 11-48.
- [7] L. Wen, G. Jijiau, "New phosphate glass for precision molding" Am. Ceram. Soc. Bull. 80, 3 (2001) 62.
- [8] Abdelouahab El Kadrani, Thèse de l'université de Bordeaux (2003)
- [9] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.
- [10] K. Nassau, D. L. Chadwick, J. Amer. Chem. Soc, 66 5(1983) 332
- [11] M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 212(1980) 67
- [12] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux 1, (1984).
- [13] C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, 23(1986) 231.
- [14] T. LOMBARDO, Thèse doctorat de l'université de Paris XII, (2002).
- [15] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [16] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [17] M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, Mat. Res. Bull. 10. 243, (1975).
- [18] K. Ohsawa & T. Shibata, Preparation and characterization of zirconium fluoridebarium fluoride-lanthanum fluoride-sodium fluoride-aluminium fluoride glass optical fibers, J. Lightwave.Technol. LT-2(5). 602-606, (1984).
- [19] H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems", Academic Press (New York) (1976).
- [20] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, J. Non. Cryst. Solids., 51 (1), (1982) 57-86.
- [21] T. DJOUAMA , Thèse doctorat de l'université Mohamed Khider Biskra (2007).

- [22] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [Differential Thermal Analysis]", Czech. J. Phys., 22 (11), (1972) 1187-1193.
- [23] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 19-20,11 (1987).
- [24] E. H. Fontana, Am. Ceram. Soc. Bull. 49(1970) 594.
- [25] Site internet <http://fred.elie.free.fr>, mars 2014
- [26] Bal karim –Hamid Mohamed, mémoire master «caractérisation des verres plats fabriqués à l'unité MFG à partir de sable de Tébessa et sable D'Ain Oussara» (2014).
- [27] M. HAMZAOUI, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2013)76.86.
- [28] S. LAICHAOUI, Z. LEMOU, mémoire master de l'université de M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES (2016).
- [29] H. Scholze, " Le verre nature, structure et propriétés ", Institut du verre (Paris), (1974) 245.
- [30] S. Deriano, Thèse de l'université de Rennes1 (2003) 44.
- [31] Corning Pyrex Bakeware [archive], Carroll M. Gantz, Design Chronicles: Significant Mass-produced Designs of the 20th Century, Schiffer Publications, Ltd.2005.
- [32] <http://www.nettally.com/attic/Pyrexflameware.htm> [archive] « Copie archivée » (version du 4 janvier 2011 sur l'Internet Archive).
- [33] « Exploding Pyrex, Urban Legend référence » [archive], Snopes.com (consulté le 8 janvier 2011).
- [34] « Pyrex fête ses 100 ans », Marie Claire, 2015 (lire en ligne [archive], (consulté le 12 mars 2018).
- [35] « Arc International prêt à céder Pyrex au fonds américain Aurora - Les Echos » [archive], sur www.lesechos.fr (consulté le 12 mars 2018).
- [36] « Arc International cède Pyrex au fonds Aurora » [archive], sur FIGARO, 31 janvier 2014 (consulté le 12 mars 2018).
- [37] « Les plats Pyrex changent de mains », *La Croix*, 31 janvier 2014 (ISSN 0242-6056, lire en ligne [archive], consulté le 12 mars 2018)
- [38] « Pyrex célèbre ses 100 ans », RTL.fr, 2015 (lire en ligne [archive], consulté le 12 mars 2018).
- [39] « Composition of Pyrex Glass » [archive], National Institute of Standards and Technology (consulté le 17 février 2000)
- [40] « How Pyrex is Made » [archive], Made How.com, n.d (consulté en n.d)
- [41] « Borosilicate glass » [archive] (consulté le 8 janvier 2009)

[42] Pr. N. EL JOUHARI «Introduction à la technologie verrière», UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL

[43] La production du pyrex utilisé pour les disques de télescope fut arrêtée fin 2006 (<http://www.astrosurf.com/ubb/Forum2/HTML/024831.html> [archive]).

[44] Rodger Battersby d'EBRC et Craig Boreiko d'ILZRO « Voluntary Risk Assessment Report On Lead and Some Inorganic Lead Compounds » 2008. p. 219.

[45] « Directive européenne 69/493/EEC du 15/12/1969 » [archive] (consulté le 1^{er} janvier 2012).

[46] « En France : norme AFNOR B30-004, décembre 1974 » [archive] (consulté le 1^{er} janvier 2012).

[47] C. Quentin, Thèse doctorat de l'université de Rennes 1, (2010),