

# Fiche : Verres

Annabelle Peyronnet

13 juin 2022

## Biblio

- La Chimie au quotidien
- BUP 884 Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain
- BUP 884 Verres et optique
- BUP 790 Une vie de verre
- Le verre, Science et technologie (Barton et Guillemet) **Pas exploité à fond, le reprendre**

## Introduction

Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse. (Livre sur le verre p.3)

## 1 Préparation des verres

### 1.1 Composition

Un verre est majoritairement constitué de silice  $\text{SiO}_2$  vitreuse. Elle permet de former ce matériau amorphe qu'est le verre. On rajoute à la silice des oxydes (de 8 à 10 différents qui permettent de moduler ses propriétés). Cela permet de faire varier le point de fusion, la viscosité, les propriétés mécaniques et la couleur pour s'adapter aux différentes utilisations.

La composition d'un verre s'exprime en teneur massique en oxydes.

	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{PbO}$
Verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
Verre à bouteilles	73		1	15		10		
«Pyrex»	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
Fibre de verre	54,6	8,0	14,8	0,6		17,4	4,5	
«Cristal»	55,5				11			33
Verre de lampes	73		1	16	1	5	4	

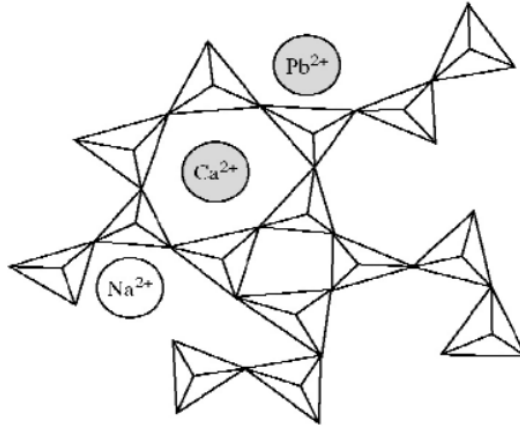
FIGURE 1 – (BUP une vie de verre)

### 1.2 Structure

Si on regarde la structure d'un verre par DRX, on voit des halos de diffusion à la place des raies de diffraction habituelles.

On peut considérer un verre comme un liquide figé, à viscosité infinie. C'est un liquide qui n'a pas cristallisé lors du refroidissement et n'obéit donc pas à la thermodynamique classique.

Les verres silicatés sont constitués de chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  plus ou moins réticulés. L'introduction d'oxydes ouvre ce réseau, les cations des oxydes se placent en position interstitielle (cf ci-dessous). La silice a un rôle formateur, et les cations un rôle modificateur du réseau vitreux.



**Figure 4 :** Représentation schématique des tétraèdres SiO<sub>4</sub> constitutifs du réseau vitreux des verres silicatés. Les cations se trouvent en positions dites interstitielles.

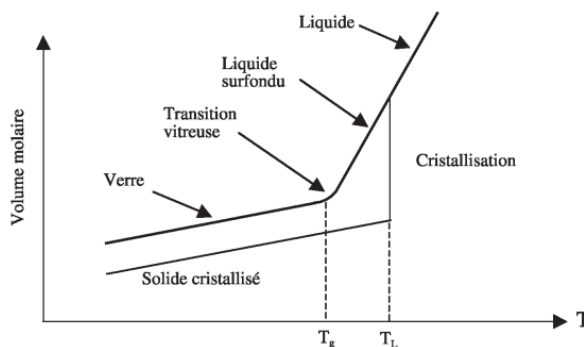
FIGURE 2 – (BUP verres et optique)

### 1.3 Fabrication industrielle des verres

On obtient le verre à partir de sable amené à son point de fusion.

Former un verre consiste à provoquer un processus de polymérisation du bain fondu, que l'on contrôle afin d'augmenter la viscosité du liquide. Cette augmentation de la viscosité est possible grâce à l'établissement de liaisons. Lors du refroidissement, les atomes ne diffusent pas pour former une structure cristalline car sont très liés. On obtient donc un solide vitreux.

Lors du refroidissement, il ne faut pas que le liquide polymérisé cristallise. Les atomes ne doivent pas pouvoir cristalliser par nucléation ou croissance des cristaux. Il faut donc que le volume molaire soit le plus grand possible (le volume molaire le plus faible correspond à un arrangement compact d'atome, à un état cristallin). Lors du refroidissement, on a une diminution du volume molaire. la température de transition vitreuse  $T_g$ , le liquide surfondu doit se figer pour former le verre. Cela est possible si la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse de cristallisation (les atomes n'ont pas le temps de former un arrangement cristallin). Le verre est donc un solide qui a gardé la structure d'un liquide.



**Figure 3 :** Évolution du volume molaire à la descente de la température. À  $T_L$ , le liquide doit être suffisamment visqueux pour ne pas cristalliser. Pour le verre, et contrairement au cristal, la transition liquide/solide est douce : transition vitreuse.

FIGURE 3 – (BUP verres et optique)

**Matière premières** On les note ci-dessous :

- Des sables à plus de 99% de silice
- Carbonate de sodium Na<sub>2</sub>O pour jouer le rôle de fondant
- Calcaire pour apporter de l'oxyde de calcium qui améliore la résistance chimique
- Le borax pour les verres borosilicatés qui diminue le coefficient de dilatation du verre et améliore ainsi sa résistance aux chocs thermiques
- Minium pour apporter de l'oxyde de plomb qui augmente l'indice de réfraction

Le mélange des matière première constitue le mélange vitrifiable.

**Fusion** Le mélange contenant la quantité de chaque élément voulu en fonction des propriétés désirées est mise à chauffer progressivement à 1400°C environ dans des fours continus, que l'on appelle fours à bassin. Pour éliminer les bulles de gaz dans le verre fondu, on peut augmenter la température jusqu'à 1600°C, ce qui diminue la viscosité. On peut agiter mécaniquement ou insuffler de l'air pour homogénéiser. Le liquide visqueux est appelé le précurseur du verre.

**Rôle des fondants** Nécessité de l'ajout de fondant pour diminuer la température de fusion et la viscosité :

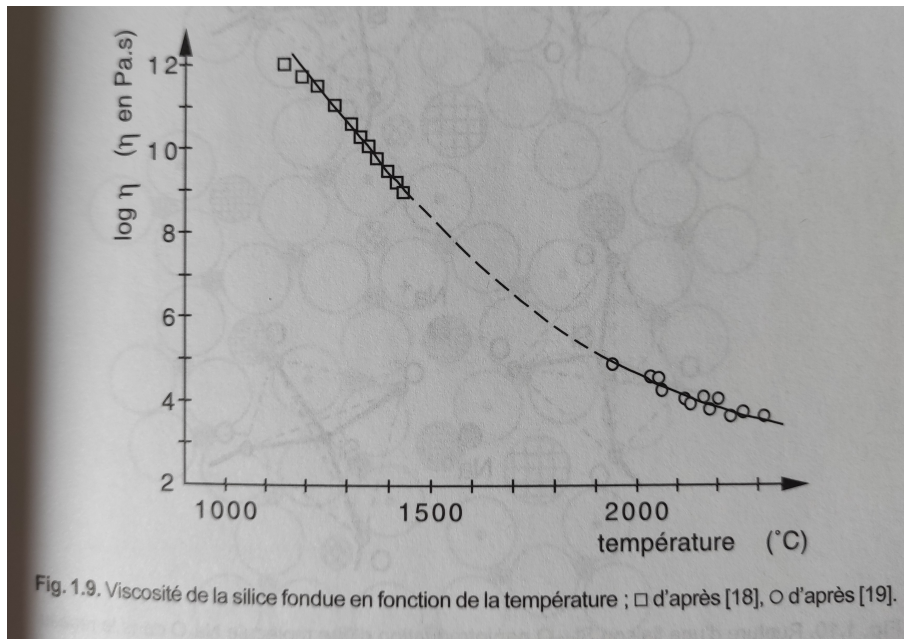
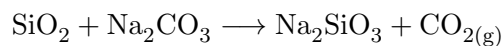


FIGURE 4 – (Livre verre p.13)

La silice seule a une température de fusion très élevée (1723°C). De plus à cette température, on peut voir ci-dessus que la viscosité est très élevée ce qui rend difficile la mise en forme. On peut baisser ce point de fusion et fluidifier en ajoutant des fondants, c'est le cas du carbonate de sodium. On a la réaction suivante lorsqu'on chauffe de la silice avec avec du carbonate de sodium.



On a donc introduction de Na<sub>2</sub>O dans le réseau de SiO<sub>2</sub> : cela entraîne une rupture de pont oxygène, diminuant ainsi la viscosité.

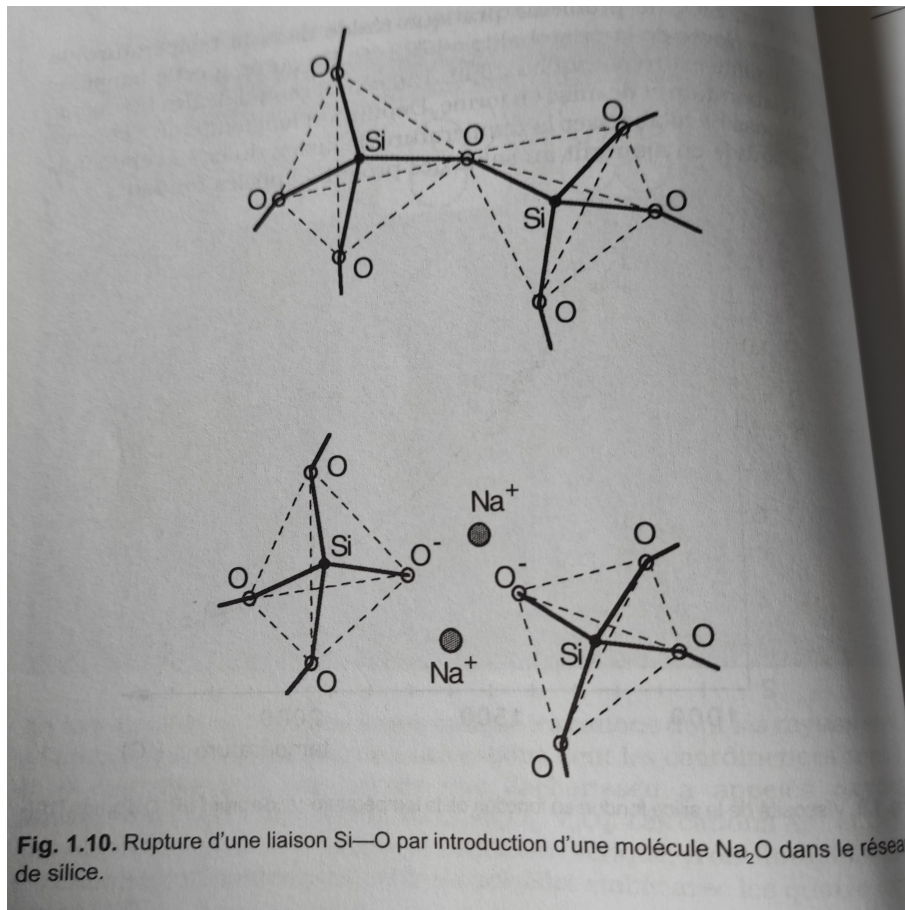


FIGURE 5 – (Livre verre p.14)

**Refroidissement** On diminue ensuite la température à 1000°C. On amène ainsi le liquide à une viscosité qui convient aux opérations de formage, en évitant la cristallisation.

### 1.4 Conditions de vitrification

*Source :* Aller voir à partir de la p.9 du livre Le verre.

## 2 Variation de la composition pour s'adapter aux utilisations

### 2.1 Les verres borosilicatés

Le pyrex est un verre borosilicaté.

*Tableau 1 : Composition chimique de verres à usage culinaire*

	Silice	Soude	Chaux	Magnésie	Alumine	Acide borique
Verre ordinaire	70 à 73%	13 à 16%	8 à 13%	0 à 4%	0,2 à 2%	
Pyrex®	81%	4%			2%	12%

FIGURE 6 – (La chimie au quotidien p.71)

On utilise ce type de verre en cuisine car il résiste mieux les chocs thermique. En effet, il a un faible coefficient de dilatation thermique (cf ci-dessous) ce qui lui permet de bien résister au choc thermique.

**Tableau 2 : Données physiques des verres à usage culinaire**

propriétés physiques	Coefficient de dilatation entre 20 et 300 °C K <sup>-1</sup>	Température admissible (°C) pendant un laps de temps très court	Température de fusion °C	Indice de réfraction
verre ordinaire	80 à 90. 10 <sup>-7</sup>	80 à 120	800	1,52
Pyrex®	30 à 33.10 <sup>-7</sup>	500	700	1,48

FIGURE 7 – (La chimie au quotidien p.71)

## 2.2 Les verres à oxydes de plomb

En augmentant la proportion d'oxydes de plomb on obtient un cristal : un verre lourd avec de l'éclat.

**Tableau 3 : Composition chimique de verres à oxydes de plomb**

	Composition chimique	Densité	Indice de réfraction
cristal supérieur	PbO > 30 %	> 3,00	> 1,545
cristal	PbO > 24 %	> 2,90	> 1,545
cristallin	ZnO, BaO PbO, K <sub>2</sub> O séparément ou ensemble > 10 %	> 2.45	> 1.520
verre sonore	BaO, PbO, K <sub>2</sub> O séparément ou ensemble > 10%	> 2.40	

FIGURE 8 – (La chimie au quotidien p.72)

Cet éclat est expliqué par un indice de réfraction élevé.

## 2.3 Les verres de fluorures

Les verres de fluorures présentent une meilleure transmission que les verres classiques dans l'infra-rouge, le visible et l'UV ce qui en ferait de très bon candidats pour utiliser dans des fibres de communication. Mais ce sont des verres avec un caractère plus ionique, la liaison M-X est plus faible que la liaison M-O ce qui rend ces verres hygroscopiques. Ils sont également sensibles aux chocs thermiques et il est difficile de former des verres de ce type de grande taille, ils sont par conséquent peu utilisés.

## 2.4 Les verres de chalcogénures

Ce sont les verres des éléments situés en dessous de l'oxygène dans sa colonne dans le tableau périodique (S, Se, Te) . Ces éléments ont donc la même structure électronique de valence : 2 doublets non liants et deux e<sup>-</sup> susceptibles de former des liaisons covalentes. On retrouve également dans ces verres des éléments proches dans le tableau périodique : As, Sb, Ge, Ga... L'électronégativité de tous les éléments de ces verres sont donc proches, les liaisons sont plutôt covalentes.

Ce sont des verres en général opaques, cela est dû au fait que les chalcogènes apportent leurs niveaux non liants en diminuant ainsi la bande optique interdite, rendant des transitions possibles.



**Figure 10** : Blocs de verres de séléniure (à gauche) et de sulfure (au centre). Le niveau électronique non liant dû aux doublets électroniques présents sur S et Se vient s'intercaler entre les niveaux liants (bande de valence) et antiliants (bande de conduction). La bande d'énergies interdites (« band gap ») est alors réduite, de l'ordre de 2 eV, limitant la transmission dans le visible : les verres de chalcogénures sont souvent noirs, seuls certains sulfures sont rouges voir jaunes.

FIGURE 9 – (BUP verres et optique)

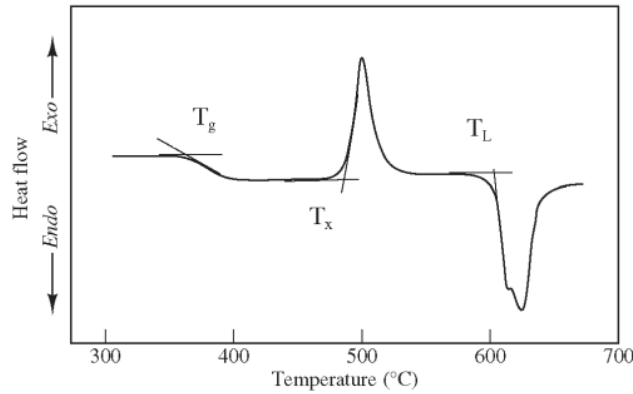
Dans ce type de verre, la cohésion entre les chaînes est assurée par des interactions de Van der Waals. Les éléments tri-coordinés ou tétra-coordinés proches dans le tableau périodique (Sb, As, Ga ; Ge) font réticuler les chaînes de chalcogènes.

Plus le verre est riche en élément dont la coordinence est élevée, plus sa température de transition vitreuse et sa résistance mécanique seront élevées.

### 3 Propriétés des verres

#### 3.1 État amorphe et transition vitreuse

Le verre est un matériau solide non cristallin, le verre est dans un état amorphe. Ils n'ont pas de température de fusion nette contrairement à un solide cristallin. Lors du refroidissement, la viscosité du verre empêche les atomes de se déplacer et diminue leur mobilité, la solidification a donc lieu sans qu'ils ne puissent atteindre la position qu'ils auraient dans un solide cristallin.



**Figure 2 :** Courbe d'analyse enthalpique différentielle où apparaissent les trois événements caractérisant la chauffe d'un échantillon vitreux : la transition vitreuse à  $T_g$ , le pic exothermique de cristallisation à  $T_x$ , et le pic endothermique de fusion à  $T_L$ . En ordonnée figure le flux de chaleur  $\frac{dH}{dt}$  du verre mesuré en fonction du temps ou de la température. Ces deux grandeurs sont liées par la vitesse de programmation de chauffage exprimée par la dérivée  $v_p = \frac{dT}{dt}$ . On en déduit que la chaleur calorifique  $C_p = \frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot v_p$ .

conséquent le saut d'ordonnée à l'origine avant et après  $T_g$  correspond à un changement de chaleur calorifique  $\Delta C_p$ . De plus, les aires sous la courbe à  $T_x$  et à  $T_L$  sont proportionnelles aux chaleurs latentes respectivement de cristallisation et de fusion. Notons que, connaissant  $v_p$  et la masse de l'échantillon, ces grandeurs thermodynamiques peuvent être quantitativement évaluées après avoir procédé aux étalonnages nécessaires. Cette technique de Differential scanning calorimetry (DSC) est systématiquement utilisée pour caractériser un nouvel échantillon vitreux.

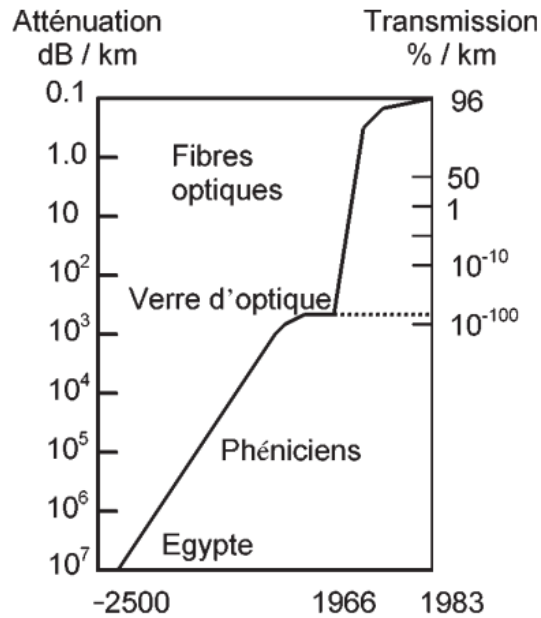
FIGURE 10 – (BUP une vie de verre)

Lorsque l'on chauffe un verre, on a d'abord une transition vitreuse. C'est la transition d'un état solide à viscosité infinie à un état liquide visqueux, la viscosité diminue. C'est le premier pic de la courbe d'analyse thermique, qui correspond à un processus endothermique (décroissance). Le second pic est exothermique, correspond à la cristallisation du liquide (début à  $T_x$ ). Le 3e pic est endothermique correspond à la fusion des cristaux à la température du liquide notée  $T_L$ .

Description plus détaillée de la courbe : Voir le livre sur les verre à partir de la p.6

### 3.2 Transparence

Dans l'antiquité, les verres formés avaient de nombreuses impuretés ce qui les rendait très opaques. Cette propriété s'est améliorée au fil des siècles.



**Figure 1** : Amélioration de la transparence des verres au cours des siècles.

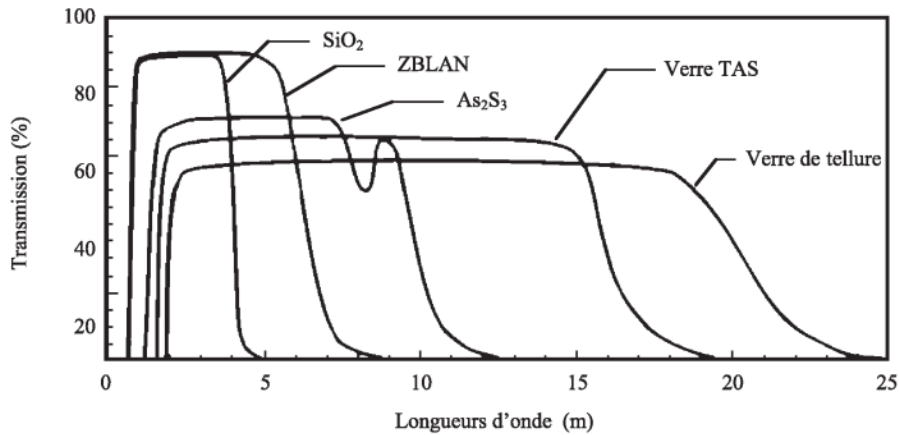
FIGURE 11 – (Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain)

	Verre du IV <sup>e</sup> siècle	Verre moderne
SiO <sub>2</sub>	70,5 %	72,5 %
Na <sub>2</sub> O	15,7 %	13 %
K <sub>2</sub> O	0,8 %	0,3 %
CaO	8,7 %	9,3 %
MgO	0,6 %	3 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7 %	1,5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 %	0,1 %

**Tableau 1** : Comparaison des compositions d'un verre antique et d'un verre moderne.

FIGURE 12 – (Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain)

La transparence est donc due à la composition du verre. Comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, la fenêtre optique des verres d'oxydes est plus étroite que celle des verres de fluorure (ZBLAN) et plus étroite que celle des verres de chalcogènes.



**Figure 1 :** Évolution de la fenêtre de transmission de différentes familles de verres. Le ZBLAN est un verre de fluorures (*cf.* chapitre 4), le TAS un verre de séléniure (*cf.* chapitre 5).

FIGURE 13 – (BUP Verres et optique)

Les verres les plus courants sont transparents à la lumière visible. Cela est dû aux liaisons chimiques qui assurent la cohésion et l'état amorphe. Il n'y a pas d'électrons libres qui peuvent absorber ou émettre des photons. De plus, l'état amorphe (donc non cristallin) ne possède pas de surface de dimension de l'ordre de la longueur d'onde dans le visible donc pas de diffusion de la lumière.

## 4 Le recyclage

Depuis plusieurs années le recyclage est devenu un enjeu de société pour limiter et réduire nos déchets et protéger l'environnement. Le verre fait parti des matériaux recyclables.

Les bouteilles, flacons que l'on recycle est appelé calcin. On peut le rajouter à la composition d'un verre neuf ou l'utiliser seul.

Le calcin a la particularité de fondre à 1000°C plutôt que 1500°C (pour les matières premières du verre), ce qui permet d'économiser de l'énergie lors de la formation d'un verre recyclé. En France, on compte environ 20 stations de traitement du calcin en fonctionnement.

Lors du recyclage le verre subit :

- Un triage, pour éliminer les impuretés qui donneraient des défauts dans le verre
- un broyage (formation du calcin) et un tri magnétique pour éliminer les particules magnétiques
- un tri par des courants de Foucaults pour enlever les métaux non magnétiques
- Le calcin est fondu dans un four à une température de 1400°C, associé à de la silice, de la soude, du calcaire et des colorants pour reformer un autre verre