Les verres

Définitions

A. Verre

Les solides sont caractérisés à la fois par leur incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes (qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés)

- Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises.
- Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide. L'ordre à longue distance que l'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique.

Les solides amorphes sont caractérisés par une énergie interne en excès par rapport aux autres états de la matière, si bien que si on les chauffe, ils subissent naturellement une transformation qui apparaît avant que la température de fusion ne soit atteinte.

Pour certains solides amorphes cela caractérise un passage spontané plus ou moins violent vers l'état cristallisé.

Pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse: passage de l'état solide à l'état liquide visqueux.

On peut donc définir les verres de la façon suivante :

Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse.

B. Transition vitreuse

Ce phénomène est illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. Voir la figure mais on peut la décrire comme suit :

On a un liquide visqueux à T_L. On voit que le volume en dessous de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au dessus de T_L. Mais à la température T_G où la viscosité atteint environ 10^{12}Pa.s il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température T_G on n'observe pas de changement brutal de volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_G. La substance obtenue au dessus de Tg qui a **la structure du liquide mais les propriétés du solide est le verre.**

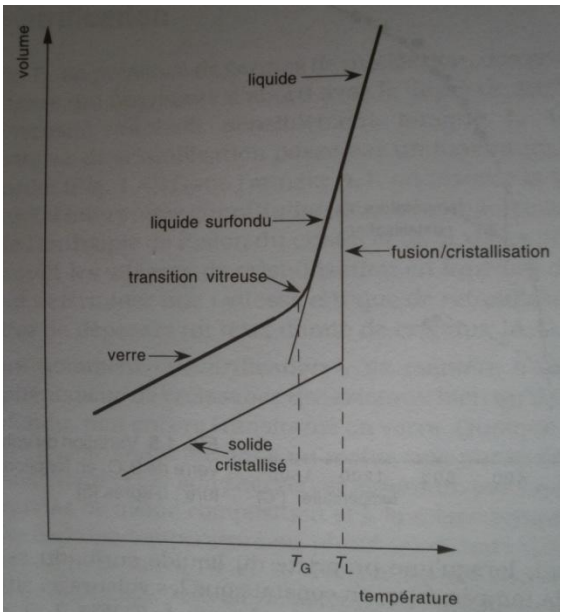

Figure 1 : From Le verre science et technologie-James Barton

Ce phénomène de transition vitreuse peut aussi s'observer en suivant les variations en fonction de T de l'indice de réfraction l'enthalpie ou encore la conductivité électrique on constate systématiquement à Tg un changement de la pente.

C. Réseau

Un réseau représente la périodicité de la distribution atomique dans une structure cristalline (réseau de Bravais). Dans notre cas il ne s'agit pas d'une structure cristalline, on parle plutôt de réseau vitreux pour ne pas confondre, mais on a bien un réseau car on a une structure en trois dimension.

D. Formateur de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments qui **peuvent à eux seuls former un verre.**

On peut citer comme exemples: B2O3, SiO2, GeO2, P2O, As2O5, V2O5

Lorsqu'ils sont à l'état liquide ils donnent isolément des verres en se refroidissant à vitesse modérée.

Prenons le cas d'un exemple : SiO2 appelé aussi cristobalite, ce formateur de réseau pose cependant un problème : sa température de fusion est très élevée 1723°C. A cette température le liquide est très visqueux ce qui rend très difficile les opérations suivantes :

- élaboration
- mise en forme

Depuis fort longtemps on sait qu'il est possible d'abaisser cette température et de fluidiser le liquide en ajoutant au sable des produits appelés fondant.

E. Modificateur de réseau

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

On doit la découverte des modificateurs de réseau au hasard: il y a eu chauffage fortuit d'un mélange de sable et d'un sel alcalin naturelle « nitre » :

$SiO_2+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3+CO_{2\,(g)}$

L'introduction de NaO dans le réseau à deux effets:

- la molécule coupe une chaîne O-Si-O-Si-O et forme donc O-Si-O^-
- on a transformation des oxygènes pontants (liés à deux cations formateurs) en oxygènes non-pontants (lié à un seul cation formateur).

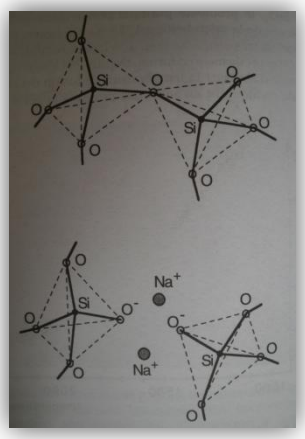

Figure 2 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet

L'introduction des oxydes alcalins créer des discontinuités dans le réseau de silice ce qui entraîne :

- une réduction de la viscosité
- facilite l'élaboration

On peut comparer avec l'effet des alcalino-terreux comme par exemple CaO sur la température du liquidus, ils abaissent moins celle-ci ils favorisent donc moins la formation du verre.

Si l'on compare ces deux diagramme de phase, on observe que l'eutectique n'est pas à la même température pour les deux. En effet il est à 1436°C pour CaO-SiO_2 et à 796°C pour Na_2O-SiO_2. Il est donc plus facile d'élaborer du verre avec du Na_2O qu'avec du CaO.

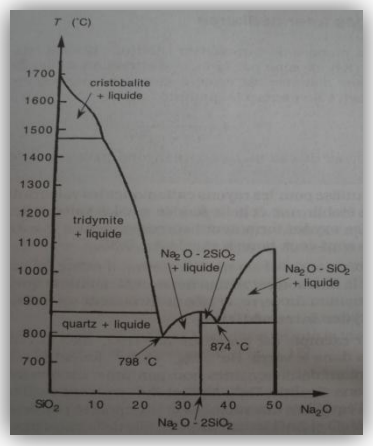

Figure 3 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet

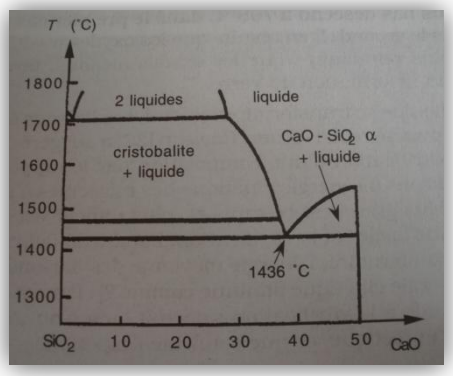

Figure 4 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet

F. Oxyde intermédiaire

On peut caractériser l'aptitude des cations à former un réseau avec l'ion oxygène par la force d'attraction coulombienne (mettre l'expression de la force) qui les lie lorsque leur distance est égale à la somme des rayons ioniques. On appelle intensité de champ la quantité :

- Zc est la valence du cation
- Rc rayon du cation (A)
- Ro rayon de O^{2-} (A)

$$A = \frac{Zc}{(Rc+Ro)^2}$$

Les cations oxydes formateurs correspondent à A>1.0

Les oxydes modificateurs pour lesquels A<0.35

Entre ces deux catégories d'oxyde il en existe une autre moins nettement définie et qui peuvent jouer selon la composition du verre le rôle de formateur ou de modificateur=oxyde intermédiaire.

Table des illustrations :

Figure 1 : From Le verre science et technologie-James Barton 2
Figure 2 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet 2
Figure 3 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet 2
Figure 4 : From Le verre science et technologie-James Barton et Claude Guillemet 2