

Chapitre 5:

Verres

I- Introduction

Le mot « verre » représente à la fois une matière artistique ou technologique, et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Il est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité.

Depuis un siècle environ les technologies verrières ont abandonné l'empirisme et se sont renouvelées.

La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide.

II- Définition et description d'un verre

Langage courant, « verre » : un matériau fragile et transparent.

Langage scientifique, il est difficile de le définir avec précision.

D'après Zarzycki:

Définition opérationnelle: le verre est un solide obtenu par figeage de liquide surfondu qui n'a pas été cristallisé.

Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide (**le figeage d'un liquide n'est pas le seul moyen pour l'obtention d'un solide non cristallin**).

Définition structurale: le verre est un solide non cristallin.

Cette définition englobe tous les verres synthétisés par différentes méthodes.

La définition structurale est trop générale, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre.

Une définition plus précise a été donnée au verre:

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse »

Aucune restriction à la manière dont est obtenu le matériau vitreux.

Les verres possèdent donc une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance,

Mais ce désordre à longue distance n'interdit pas l'existence d'un ordre à courte distance, qui traduit par l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné.

La diffraction X permet de connaître si les atomes sont
arrangés comme dans les solides cristallins ou
désordonnés comme dans les verres ou dans un liquide
(Fig. 1).

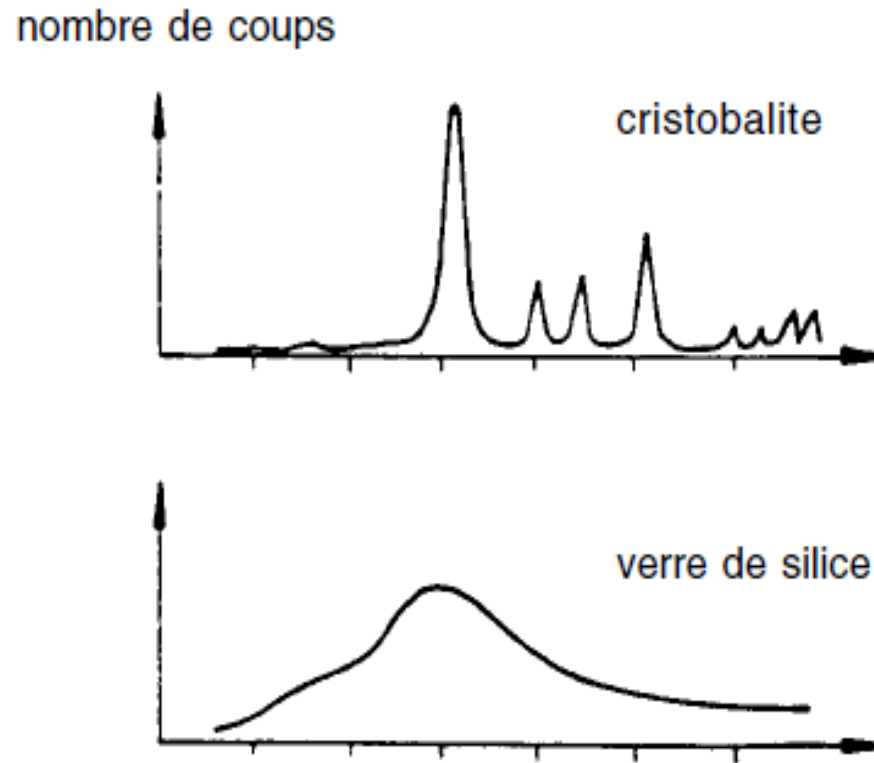


Fig. 1 : Spectres de diffraction X de la cristobalite et d'un verre de silice.

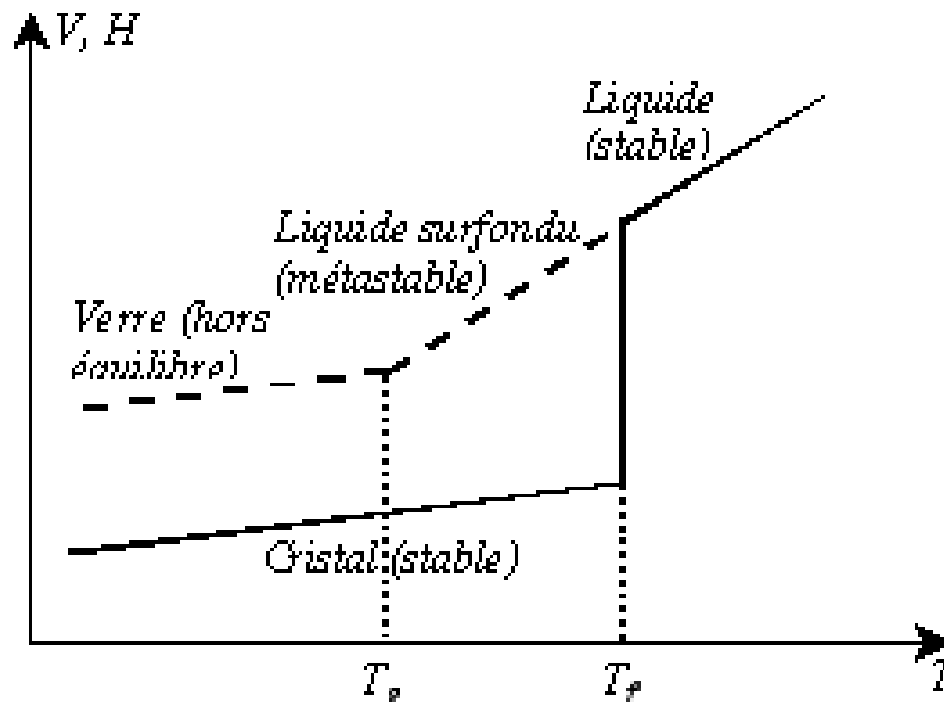
III- Vitrification

1- Températures caractéristiques des verres

Si on prend la variation d'une grandeur thermodynamique comme le volume occupé par la phase ou l'enthalpie (H) avec la T, l'état le **plus stable** pour $T < T_f$ d'un point thermodynamique est **l'état cristallisé**.

À T_f , on observe alors une **variation de H** ainsi qu'un **changement de pente de H** (fig.1).

fig.2



Mais si le refroidissement est rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et on a un liquide surfondu; aucune discontinuité de H n'est observée à T_f .

En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide.

Lorsqu'elle atteint 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de H (la pente devient la même que pour celle du composé cristallisé).

T de ce changement s'appelle température de transition vitreuse, T_g .

Le passage continu de l'état liquide à l'état vitreux se fait dans la zone de transition vitreuse délimitée par T_f et T_g .

L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse thermique \Rightarrow Fig. 3 présente les phénomènes thermiques qu'on peut observer lorsqu'on élève régulièrement la T de verres.

1^{er} pic: endothermique \rightarrow l'accroissement de la chaleur massique lors de la transition vitreuse, à T_G .

2^{ème} pic: exothermique \rightarrow cristallisation du liquide qui débute à T_c (T_x).

3^{ème} pic: endothermique \rightarrow a lieu lors de la fusion des cristaux a la température de liquidus T_f (T_L).

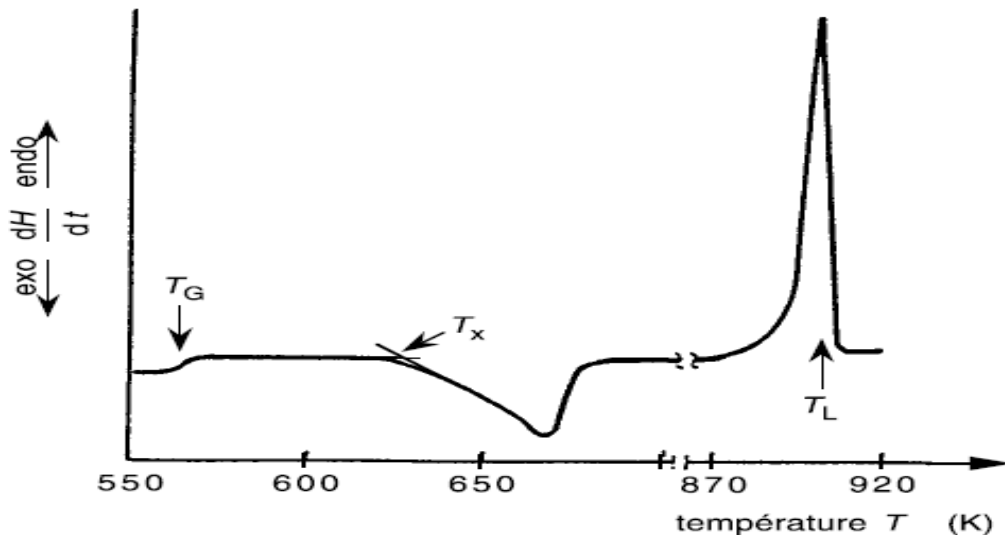


Fig. 3 :
Thermogramme d'un
verre de phosphate de
sodium chauffé à 10
K.min⁻¹ .

2- Critères de vitrification

Goldschmidt a mis comme critère pour la vitrification que $0.2 < r_A / r_O < 0.4$ (r: rayon ionique, A: cation, O: oxygène).

L'intervalle proposé implique seulement une coordination tétraédrique.

Ce critère est insuffisant, Zachariasian a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble de règles suivantes:

- 1- Le nombre d'O entourant l'atome A doit être 3 ou 4.**
- 2- Aucun O ne doit être lié à plus de 2 cations A.**

3- Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes.

4- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour la formation d'un verre d'oxydes plus complexe, Zachariasian a modifié légèrement les règles précédentes. Pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faut:

- que l'échantillon contienne un pourcentage de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'O.**
- que ces tétraèdres ou ces triangles n'aient de commun que les sommets.**
- Que certains atomes d'O ne soient simplement liés qu'à 2 de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.**

Donc, les verres d'oxydes doivent contenir **une proportion limitée de cations susceptibles** de former des oxydes vitrifiant tout seuls, d'autres cations pouvant les remplacer de façon isomorphe.

« **Oxyde formateur de réseau** »: un oxyde qui fait partie du réseau vitreux.

« **Oxyde modificateur de réseau** pour un oxyde qui provoque la rupture d'un certain nombre de liaisons.

• **Oxyde intermédiaire: peut jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateur ou de modificateur.** Ex : BeO , MgO et ZnO . S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, Be^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} jouent le rôle d'ions modificateurs en créant deux oxygènes non-pontant. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins, BeO , MgO et ZnO jouent alors le rôle de formateurs de réseau.

IV- Compositions chimiques des verres

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	SiO_2 , CaO , Na_2O	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Fibres de renforcement
Verre au plomb	SiO_2 , PbO , K_2O	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	SiO_2	Fibres optiques
Zircone	SiO_2 , ZrO_2 , Na_2O	Renforcement du ciment
Bioverres	Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5	Médicales
Verres fluorés	ZrF_4 combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2	Culinaires Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge
Métallique	Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayons atomiques différents	Renforcement béton Industrie électrique

IV- Différentes voies pour l'obtention d'un verre

Différentes méthodes existent pour synthétiser un verre:

- **Voie fusion:** en partant d'une $T > T_f$ avec une vitesse de refroidissement suffisamment élevée; le liquide est figé sans cristalliser en formant « un verre » où on dit qu'il a passé à l'état vitreux.

- **Formation à partir d'une phase gazeuse:** La condensation d'une vapeur sur une paroi portée à une T suffisamment basse peut conduire à la formation d'une structure désordonnée, généralement sous forme d'une couche mince. Ce procédé est généralement est appliqué aux métaux (Si, Ge) et aux alliages de métaux.

- **Formation à partir d'une phase solide:** Il est possible d'obtenir une structure désordonnée en détruisant l'ordre cristallin par un processus d'amorphisation soit par l'action des radiations ou des actions mécaniques.

- **Le procédé « sol-gel »:** consiste à gélifier un sol et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxydes par l'hydrolyse suivie de polymérisation ou condensation de précurseurs.

1- Voie fusion

Pour certaines substances, la cristallisation pourra ou non se produire suivant la vitesse de refroidissement à partir d'une température située au dessus du point de fusion. Si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être totalement évitée. La viscosité du liquide croît progressivement au fur et à mesure que la température baisse. On appelle dans ce cas le liquide qui s'est figé sans cristalliser « un verre » ou on dit qu'il est passé à l'état vitreux.

Exemples:

- **Éléments:** seulement qui peuvent se vitrifier le **phosphore**, **le soufre et le sélénium** (groupes V et VI)

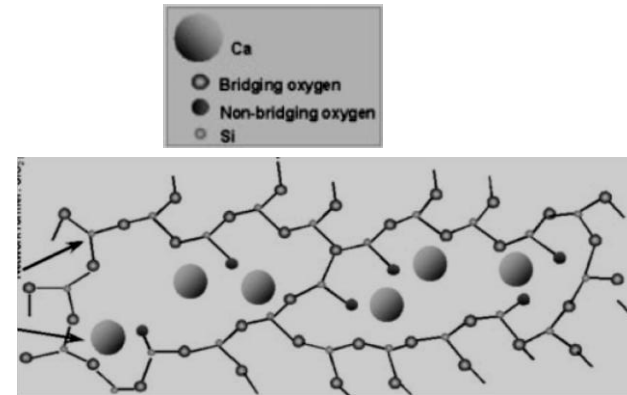
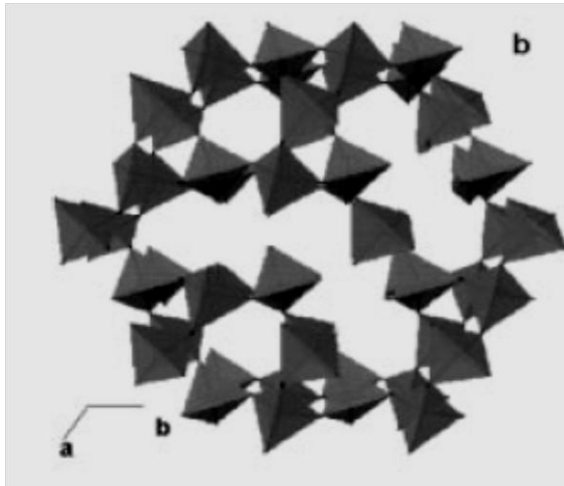
- **Oxydes:** **SiO_2 , GeO_2 , B_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 .**

- **Chalcogénures:** les verres se forment dans les systèmes binaires: **As-S, As-Se, P-se, Ge-Se.** Des verres plus complexes peuvent être formés en associant des sulfures et séléniures divers ainsi que d'autres éléments tels que **Si, Ge, Ga, In, Sn, ...etc.**

- **Halogénures:** les seuls halogénures qui forment des verres isolément sont: **BeF_2 et ZnCl_2 .**

Certains: sels fondus, solutions aqueuses de sels, composés organiques, polymères organiques, métaux

Dans le verre de silice, le silicium est au centre d'un tétraèdre d'oxygène. Chaque atome d'oxygène relie deux tétraèdres, ce qui permet d'avoir une structure ouverte (fig.3(a)) permettant l'inclusion des cations modificateurs. Cela permet d'avoir une large gamme de verres de silice.



(a): la silice amorphe,
(b): réseau vitreux du verre de silice en deux dimensions.

La présence de cations tels que **Na, K et Ca** **provoque une discontinuité du réseau vitreux** grâce à l'interruption de certaines liaisons **Si-O-Si**. En conséquence, on a certains atomes **d'oxygènes non pontants**. Cela veut dire que le Si se relie soit au Si à travers un oxygène pontant ou à un atome du modificateur à travers un oxygène non-pontant.

L'ajout des modificateurs a pour but de briser un certain nombre de liaisons **Si-O-Si** pour diminuer la **température de fusion**. Cela conduit à la réduction des coûts économiques de production de verre, tout en assurant un degré élevé de désordre.

2- Méthode sol-gel

Ce procédé dit « sol-gel » permet l'obtention d'un verre par une simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution.

La première synthèse « sol-gel » d'un verre de silice a été décrite par le chimiste français J.J.Ebelmen lors de la séance de l'académie des sciences du 25 Août 1845 « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente ».

Après un siècle, cette idée a été reprise par l'industrie verrière. En 1939, l'allemand Schott Glaswerk a posé un brevet concernant la réalisation des rétroviseurs par voie sol-gel.

Alors que l'intérêt scientifique était plus tardif que le développement scientifique, un groupe de scientifiques (V. Gottardi, H. Sholze et J. Zarzycki,...) a organisé le premier congrès international « glass and glass ceramics from gels » en 1981 à Padoue.

Les procédés sol-gel sont étendus aux domaines de céramiques, des hybrides organo- minéraux et même depuis peu aux biomatériaux.

Le procédé « sol-gel » consiste à gélifier un sol et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxydes par l'hydrolyse suivi de polymérisation ou condensation de précurseurs.

Le sol est défini comme une suspension stable, au sein d'un liquide, des particules de faible taille.

Le gel formé à basse température sera densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec, de verre ou de poly- cristal.

Les réactions de l'hydrolyse et la polycondensation des composés organométalliques ($\text{Si}(\text{OR})_4$) est plus adapté pour obtenir un verre pur, en raison de degré élevé de la pureté des composés organométalliques.

a- Elaboration d'un gel

En général, l'élaboration du gel consiste à réaliser l'hydrolyse et la polycondensation des composés organométalliques (Si (OR)_4) dissout dans l'alcool au présence d'une quantité limitée d'eau.

l'hydrolyse conduit à la formation des fonctions réactives Si-OH en ajoutant Si(OR)_4 dans une quantité limitée de l'eau.



R est un groupement alkyle (exemples: R= méthyl: CH_3 ou éthyl: C_2H_5).

L'hydrolyse peut être catalysée par l'ajout d'acide ou de base. On parle alors d'hydrolyse acide ou basique.

Condensation selon deux mécanismes possibles:

- condensation à partir de deux Si-OH (fig.6).



- condensation à partir d'un Si-OH et un Si-OR.



b- Effet du pH sur l'hydrolyse et la polymérisation

Plusieurs paramètres peuvent influencer la structure et la morphologie du matériau obtenu:

la quantité de l'eau ajoutée: l'augmentation ou la diminution de la concentration de l'eau affecte l'avancement de la réaction d'hydrolyse suivant un sens ou l'autre.

La nature du catalyseur: l'hydrolyse en milieu basique donne un gel formé d'un ensemble de particules sphériques, alors que celui préparé en milieu acide a une structure fibreuse.

La température de la réaction: l'augmentation de la température accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Deux paramètres influent majoritairement sur la formation du gel: le pH et le rapport $[H_2O]/[Si]$:

-En milieu acide ($0 < \text{pH} < 7$), l'hydrolyse est rapide par rapport à la condensation ce qui conduit à formation d'une solution polymérique.

La libération des monomères conduit à une formation rapide de petites particules qui s'agrègent pour former des amas polymériques et la viscosité du milieu devient importante et le liquide finit par se figer.

- Pour un milieu très basique ($\text{pH} > 11$), la dépolymérisation (rupture des ponts siloxanes) l'emporte et dans ce cas la silice est transformée en silicate soluble

- **En milieu neutre ou modérément basique, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse, alors le polymère est alimenté progressivement en monomères. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses de taille jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Puisque ces particules sont chargées négativement, les répulsions électrostatiques empêchent une nouvelle agrégation entre les particules. Pour couper ces interactions coulombiennes, on ajoute des sels ioniques ou on bascule le pH (vers un pH acide).**

c- Séchage du gel

Après la gélification, le gel contient deux phases: le réseau solide et le liquide (l'alcool +l'eau).

Au cours de séchage classique (évaporation de liquide), de forces capillaires effondrent la structure du squelette de gel, donnant lieu à un verre dur (xérogel) avec un retrait très important. En outre, le séchage induit la formation de fissures et de cassures au niveau du matériau formé.

Pour ralentir le séchage, plusieurs méthodes sont utilisées impliquant un compromis favorable entre les forces capillaires et la résistance mécanique de réseau de gel: le durcissement du gel, réduction de la tension superficielle, l'élargissement de pores.

L'objectif du séchage hypercritique est d'éliminer les forces capillaires produites entre la surface (vapeur+ liquide) et la partie solide de gel. Cela permet l'expulsion du solvant sans dégradation de la structure de la phase solide. Ce type de séchage conduit par conséquent à des matériaux très poreux appelés « aérogels ».

Le séchage et la densification de gels de silice à quelques centaines de degrés, conduit à un verre dont les caractéristiques sont tout à fait semblables à celles d'un verre classique.

La figure suivante résume les deux voies de synthèse d'un verre: fusion et sol-gel.

d- Avantages du procédé sol-gel

Les avantages par rapport à la voie traditionnelle (fusion) qui nécessite des températures élevées de l'ordre de 1400°C sont:

- faible coût énergétique, les gels peuvent être vitrifiés et frittés à plus basse température,**
- mise en œuvre simplifiée, la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,**
- des matériaux sur mesure, le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,**
- une grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.**