



LE VERRE



EPFL



LABORATORY OF
CONSTRUCTION
MATERIALS

Dr E. Boehm-Courjault
EPFL- LMC

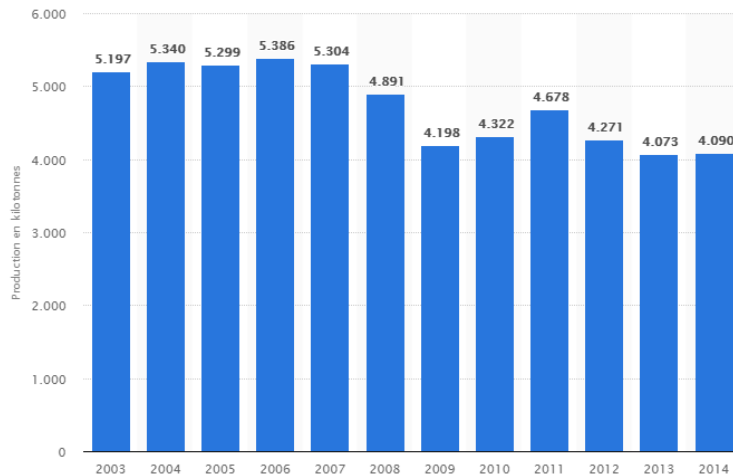
Introduction

Le verre dans la construction, pourquoi ?

- transparent, dur, fragile, ininflammable, peu altérable, recyclable
- bon isolant sonore et thermique (double/triple vitrage, laine de verre...)

Quelques chiffres :

- Verre recyclé : 1 kg de calcin utilisé = 1.2 kg de matière 1^{ère} économisée
- Dans certains pays, il faut trouver d'autres applications pour recycler le verre (ex au Canada → le verre est utilisé comme SCM dans le béton)



→ 96 % du verre est recyclé en Suisse



Arrêt de tramway
Braunschweiger Platz à Heilbronn
(près de Stuttgart)

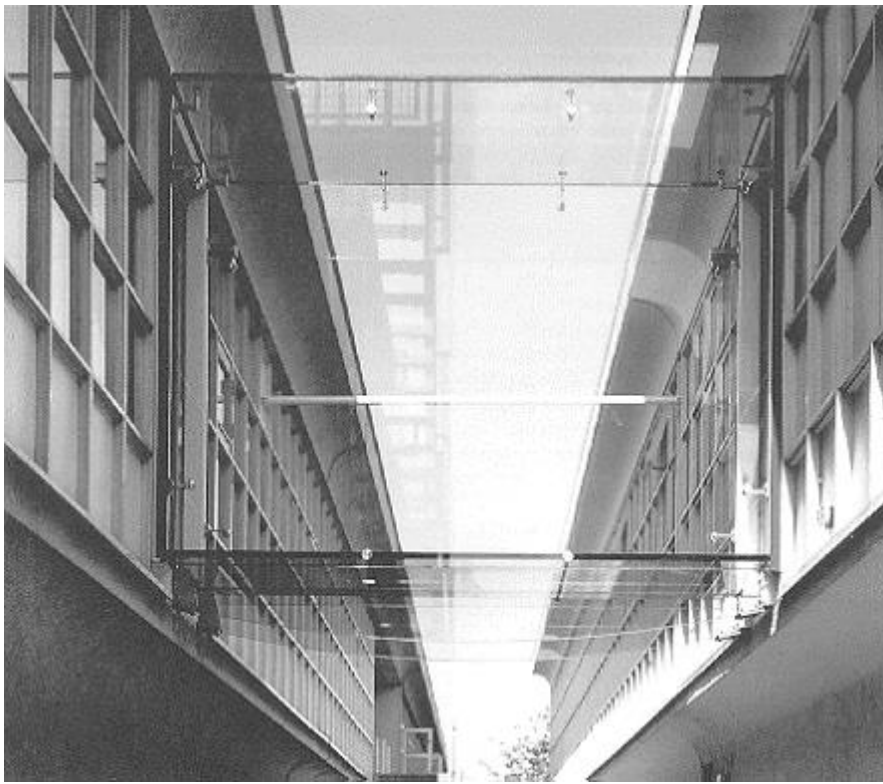




Sortie de métro à Tokyo : les poutres porteuses sont en verre



Nouvelle coupole
du Reichstag à Berlin
(Norman Foster)



Passerelle en verre (Rotterdam) :
le tablier et les poutres sont en
verre

Maison de verre (Japon) :
plancher et façade
sont en verre





Pont (Chine) : structure métallique,
tablier en verre

Contenu

1. Définition et transition vitreuse

2. Compositions des verres

2.1. Verres ordinaires

2.2. Verres spéciaux

3. Elaboration des verres

3.1. Etapes de fabrication

3.2. Rôle de la viscosité

3.3. Les différents procédés

3.4. Traitements thermiques

4. Propriétés du verre

4.1. Mécaniques

4.2. Thermiques

5. Produits du verre

5.1. Principaux produits du verre

5.2. Verres composites

5.3. Vitrages adaptatifs

6. Dégradation du verre

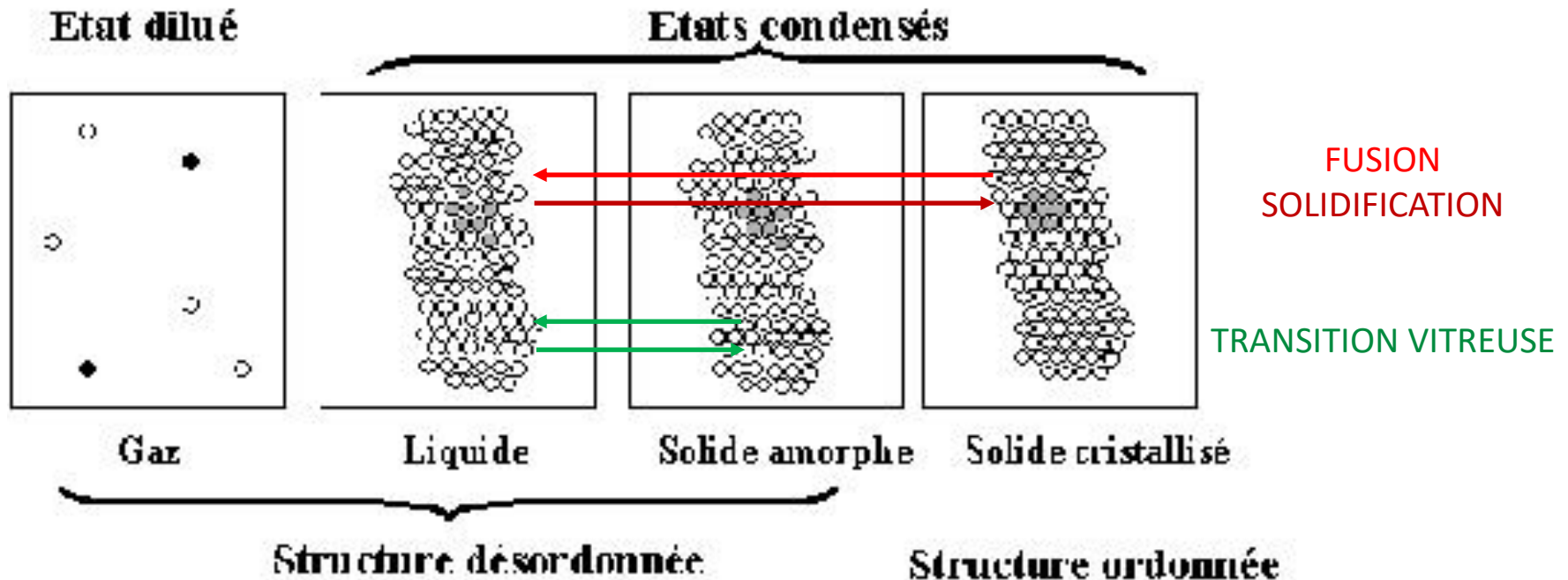
1. Définition

Verre = solide amorphe (= non cristallin)
présentant le phénomène de transition vitreuse.

Solide obtenu par refroidissement d'un liquide et qui, lors de ce refroidissement, a acquis les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin.

→ Ne possède pas d'ordre atomique à longue distance.

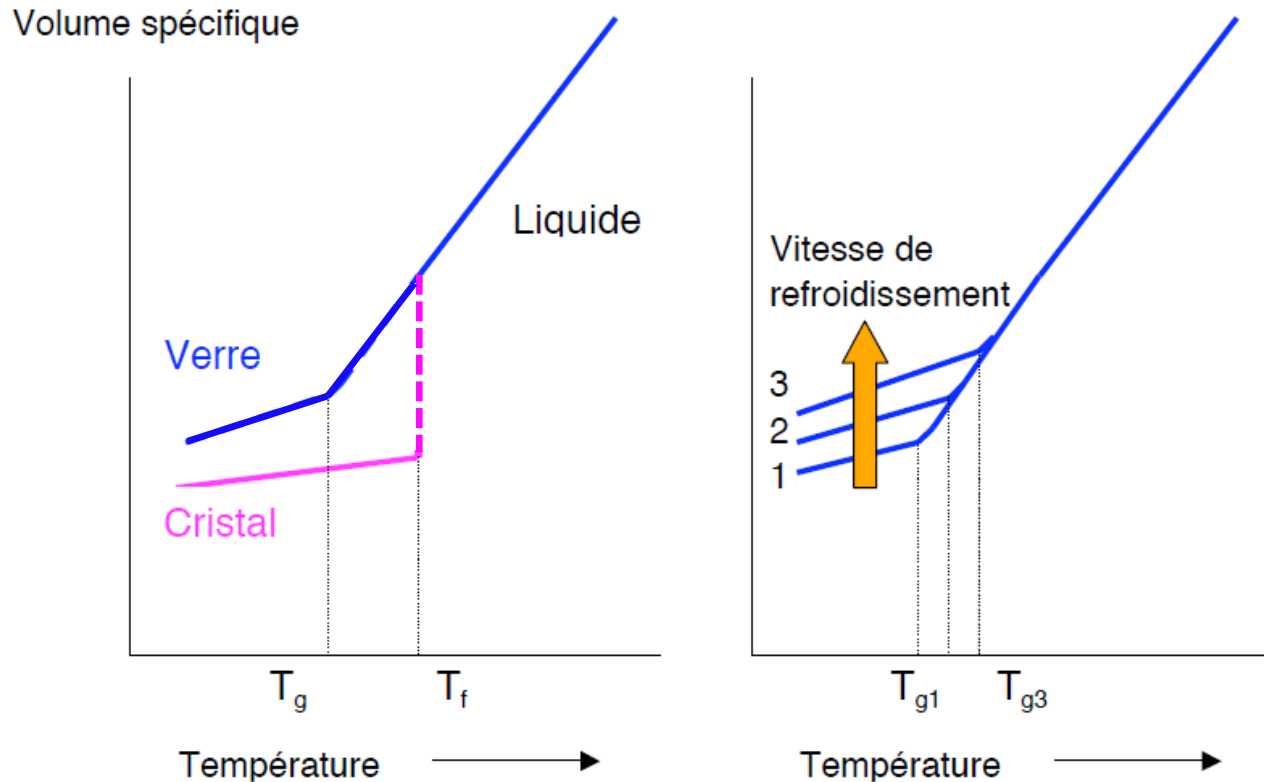
1. Etats de la matière



1. La transition vitreuse

- Transition entre forme dure et cassante et forme «fondue» ou caoutchouteuse d'un matériau amorphe.
- Phénomène réversible
- Intervient toujours à une viscosité d'environ 10^{12} Pa.s
- Température T_g non fixe

1. La transition vitreuse



Trempe =
refroidissement
très rapide
permettant de figer
la structure dans
l'état «haute
température»

$T_g \nearrow$ si vitesse de trempe \nearrow

1. La transition vitreuse

Tableau I. – Exemples de substances vitrifiables.

Éléments	S, Se, P
Oxydes	<ul style="list-style-type: none"> – SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_3 (seuls ou en combinaison avec d'autres oxydes), – Verres industriels : SiO_2 - Na_2O - CaO.
Chalcogénures	<ul style="list-style-type: none"> – As-S, As-Se, P-Se, Ge-Se et divers, – systèmes avec Si, Ge, Ga, In, Sn, Te, Bi, Pb, etc.
Halogénures	<ul style="list-style-type: none"> – BeF_2, BeF_2 + fluorures divers, – ZrF_4 + fluorures divers.
Sels fondus	<ul style="list-style-type: none"> – KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, – KHSO_4, K_2CO_3 - MgCO_3, – fluoaluminates, fluoborates, etc.
Solutions aqueuses	SO_4H_2 , KOH, LiCl en solution aqueuse concentrée.
Composés organiques	Méthanol, éthanol, glycérol, glucose, toluène, etc.
Polymères organiques	Très nombreux composés macromoléculaires, par exemple : poly(chlorure de vinyle), polystyrène.
Métaux	<ul style="list-style-type: none"> – Alliages métal-métalloïde : Pd-Si, Fe-B, etc., – Alliages métal-métal : Ni-Nb, Cu-Zn, etc.

1. La transition vitreuse

<i>Tableau II. – Exemples d'intervalles de transition [T_g] (en kelvins).</i>	
SiO ₂	1 500 à 2 000
Verre à vitre (SiO ₂ -Na ₂ O-CaO)	800 à 820
B ₂ O ₃	470 à 530
Se	302 à 308
Glucose	280 à 300
Glycérol	180 à 190
Éthanol	90 à 96

Techniques de l'Ingénieur

Contenu

1. Définition et transition vitreuse

2. Compositions des verres

2.1. Verres ordinaires

2.2. Verres spéciaux

3. Elaboration des verres

3.1. Etapes de fabrication

3.2. Rôle de la viscosité

3.3. Les différents procédés

3.4. Traitements thermiques

4. Propriétés du verre

4.1. Mécaniques

4.2. Thermiques

5. Produits du verre

5.1. Principaux produits du verre

5.2. Verres composites

5.3. Vitrages adaptatifs

6. Dégradation du verre

2. Compositions des verres

Oxydes formateurs du réseau
+ Oxydes modificateurs du réseau
(+ Substances colorantes)

Oxydes formateurs : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5

- Responsables de l'état vitreux
- Donnent la résistance mécanique et la résistance aux acides
- Coefficient de dilatation thermique bas

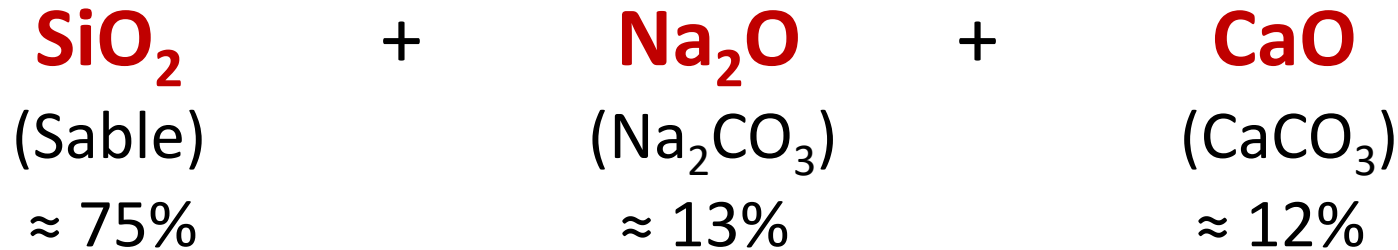
Oxydes modificateurs :

- Alcalins (= *fondants*) : Na_2O , K_2O : $\searrow T_f$, $\text{K}_2\text{O} \nearrow$ la brillance du verre
- Métaux bivalents : CaO , BaO , PbO , MgO : \nearrow stabilité chimique
- Métaux trivalents : Fe_2O_3 + Al_2O_3 : \nearrow résistance aux agents chimiques

Substances colorantes :

- Oxydes de Co, Cr, Mn, Fe
- Métaux : Cu, Ag, Au
- Sulfures divers

2.1. Verres ordinaires (sodocalciques)

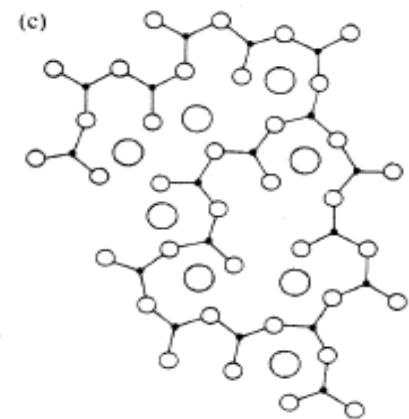
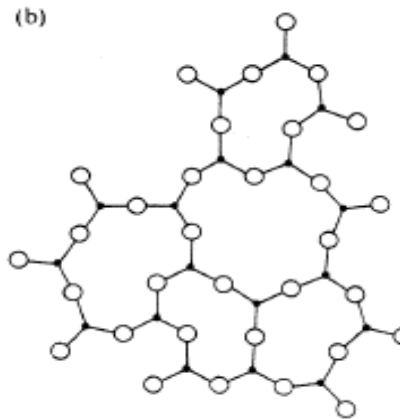


Puis CaO se dissout dans la phase fondue



3D

2D



a) SiO₂ cristallin : empilement régulier de tétraèdres SiO₄ (cycles à 6 Si)

b) Verre de silice : empilement anarchique de tétraèdres SiO₄

c) Verre sodocalcique

2.2. Verres spéciaux

- **Cristal** : PbO ou BaO pour la brillance et les jeux de lumière
 - **Verres résistants aux chocs thermiques** (pyrex par ex.) :
 $B_2O_3 + SiO_2$ (résistance mécanique + coefficient de dilatation)
 - **Verrerie de laboratoire** : chocs thermiques $B_2O_3 + SiO_2$
stabilité chimique : Al_2O_3
 - **Verres colorés** :
 - Oxyde de cobalt + P_2O_5 = violacé ou rouge
 - + B_2O_3 = violet
 - + K_2O = bleu
 - Cr_2O_3 ou FeO = vert
 - CrO = jaune
 - Fe_2O_3 = jaune pâle
- Pour obtenir une opalescence : SnO_2 ou $CaPO_4$ (diffusent la lumière)

Compositions de quelques verres

composition de quelques types de verre (d'après Duriez)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	MgO	ZnO	BaO	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
verre ordinaire et verre à vitre	0.715			0.150	0.135							
verre à thermomètre	0.715		0.004	0.108	0.146						0.016	
glaces de St-Gobain	0.720			0.110	0.160						0.010	
cristal	0.535		0.110			0.355						
verre à bouteilles	0.613		0.020	0.028	0.267						0.037	0.055
flint léger	0.543	0.015	0.080	0.030		0.330						
flint lourd	0.293		0.030			0.675						
flint extra lourd	0.118					0.820						
crown au bore	0.680	0.100	0.100	0.100				0.020		traces		
crown au baryum	0.490	0.120	+alcalis	+alcalis				0.100	0.290			
crown au zinc	0.650	0.205	0.150	0.050				0.020	0.100	traces		
pyrex	0.805	0.118	0.002	0.004	0.002			0.006			0.020	0.003
verre de basalte	0.500		0.003	0.150			0.200				0.011	0.011
verre sans alcalis	0.680	0.130						0.037	0.120		0.037	
verre de silice	1.000											

Contenu

1. Définition et transition vitreuse

2. Compositions des verres

2.1. Verres ordinaires

2.2. Verres spéciaux

3. Elaboration des verres

3.1. Etapes de fabrication

3.2. Rôle de la viscosité

3.3. Les différents procédés

3.4. Traitements thermiques

4. Propriétés du verre

4.1. Mécaniques

4.2. Thermiques

5. Produits du verre

5.1. Principaux produits du verre

5.2. Verres composites

5.3. Vitrages adaptatifs

6. Dégradation du verre

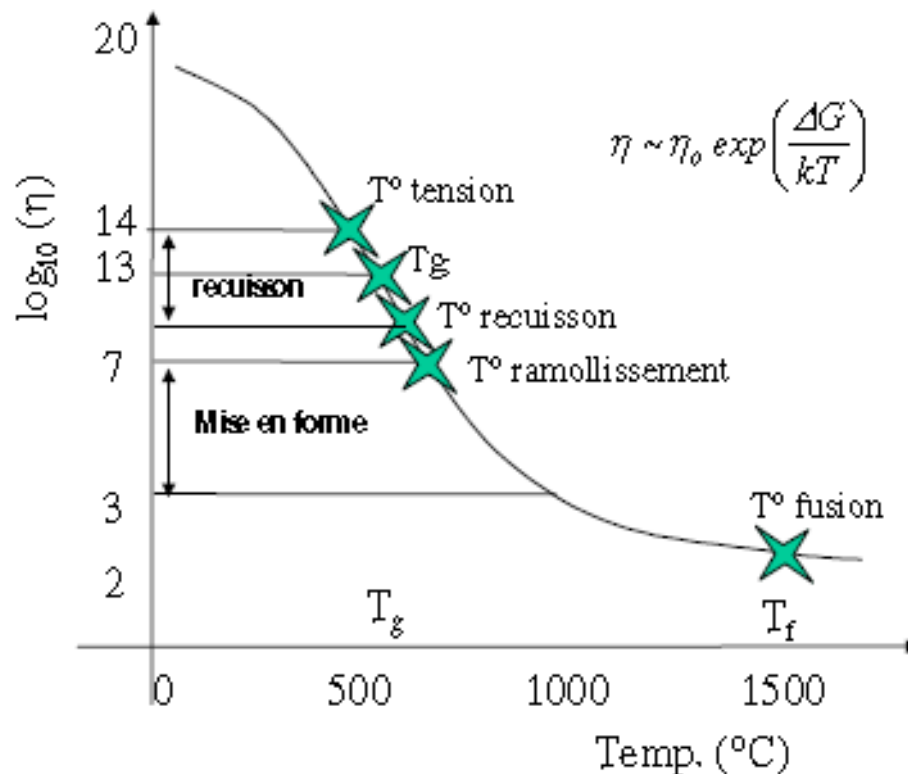
3.1. Etapes de fabrication

Pour un verre sodocalcique :

- Matières premières broyées et mélangées
 - Sable de quartz pur (SiO_2)
 - Carbonate de sodium (Na_2CO_3)
 - Calcaire (CaCO_3)
 - Possibilité d'utiliser du verre recyclé ("calcin", jusqu'à 90% de la mat 1^{ère})
- Fusion à $T = 1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ dans four
- Affinage (disparition des bulles de CO_2) : avec sulfates par exemple
- Homogénéisation à $T \approx 1500^\circ\text{C}$
- Façonnage ou formage (à la température de travail)
- Refroidissement lent
- Recuit ou recuisson (traitement thermique)
- Trempe

3.2. Rôle de la viscosité

Mesure de la viscosité en cours de fabrication pour déterminer les T auxquelles il faut travailler



Viscosités à 20°C

Eau : 10^{-3} Pa.s

Miel : 10^1 Pa.s

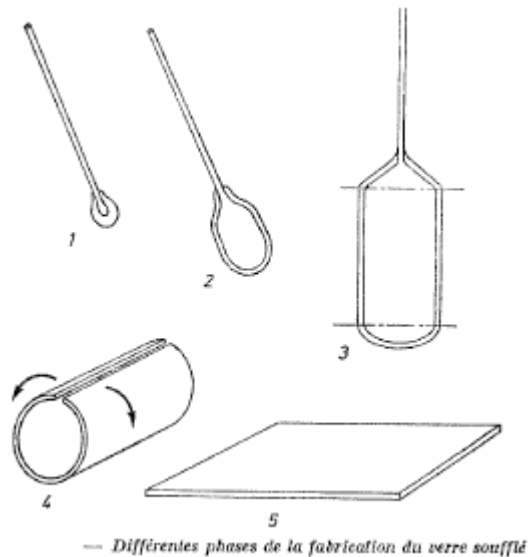
Beurre de cacahuètes : 10^3 Pa.s

Bitume : 10^8 Pa.s

Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température

3.3. Procédé : verre soufflé

- Procédé connu depuis le dernier siècle avant notre ère mais surtout développé au XI^{ème} siècle (notamment utilisé pour les vitraux). Largement utilisé pendant près de 2000 ans.
- Encore utilisé pour la fabrication de bouteilles ou verres colorés pour vitraux



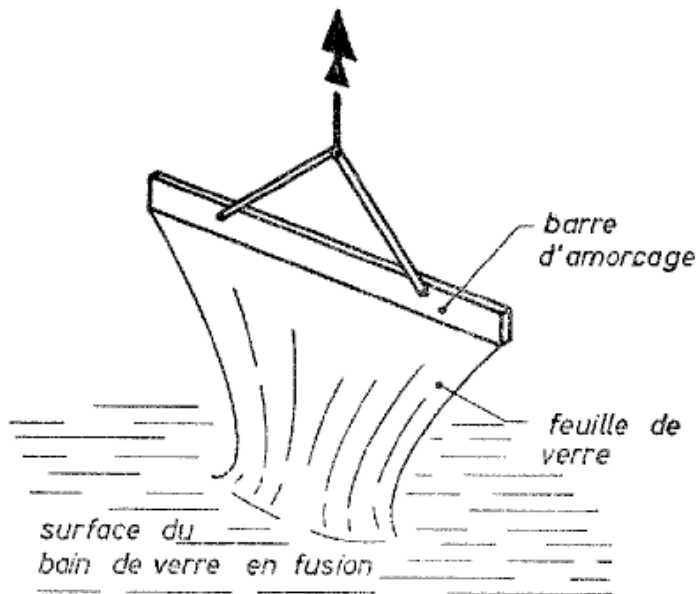
- 1) Boule de verre en fusion prélevée au bout de la canne
- 2) Air insufflé dans la canne
- 3) Découpe
- 4 et 5) Mise à plat

3.3. Procédé : verre étiré

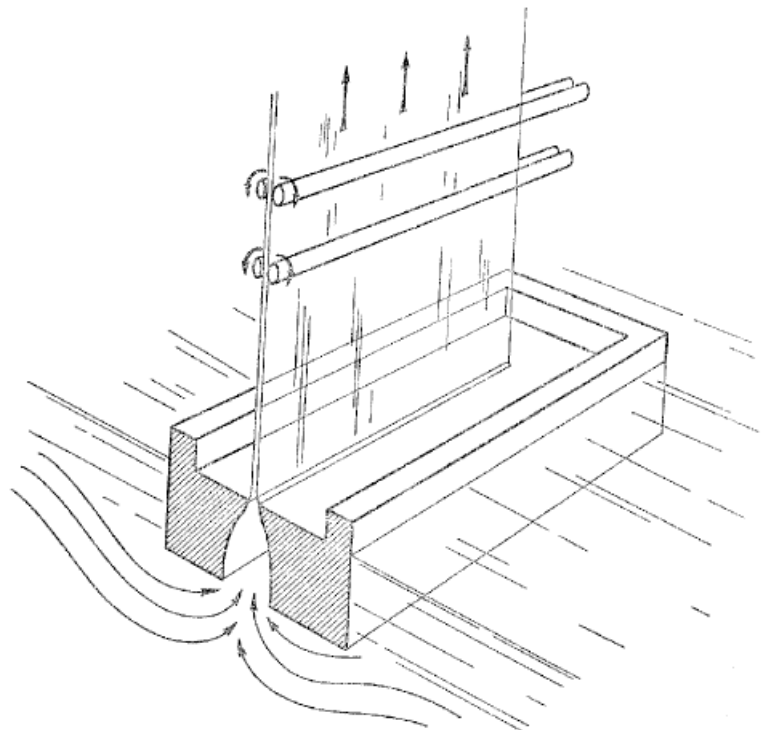
Procédé Fourcault (1902) : Verre en fusion $T \approx 1400^{\circ}\text{C}$

Epaisseur 0.6 à 6.2 mm

Utilisé pour verre à vitre jusqu'aux années ≈ 80



— Amorçage de l'étirage vertical



Procédé FOURCAULT (coupe sur la débiteuse)

3.3. Procédé : verre coulé

- Fabriqué par laminage entre 2 rouleaux refroidis à l'eau
- Encore utilisé aujourd'hui pour fabriquer le verre imprimé (dessin en relief sur 1 rouleau ou les 2)

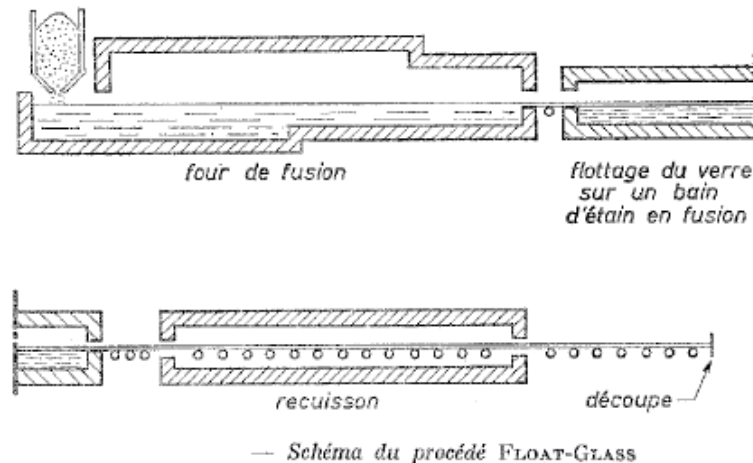


Fig. 3 Exemples de verre imprimé.

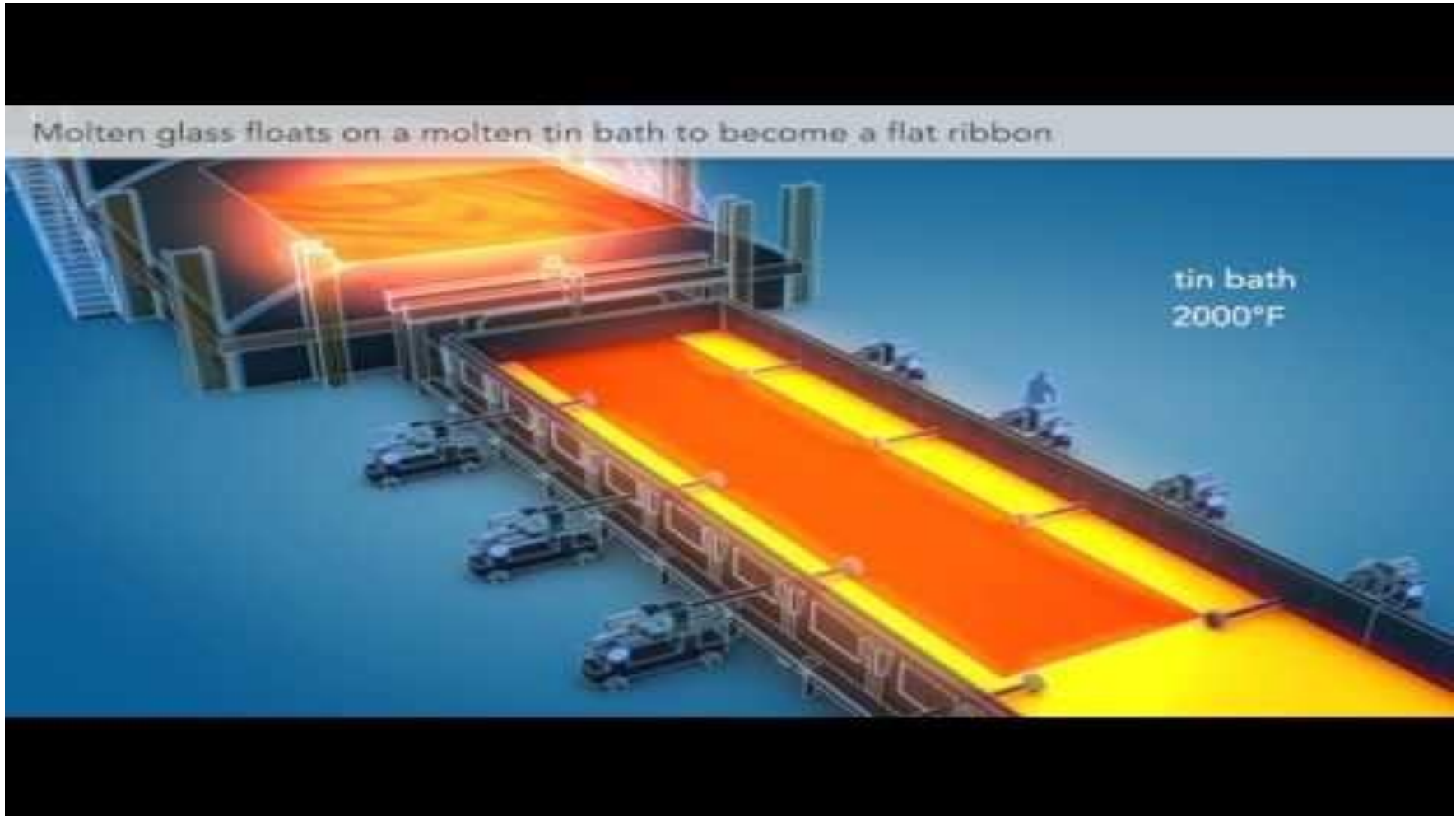


3.3. Procédé : verre flotté

- Développé dans les années 1960
- Produit de base le plus utilisé aujourd'hui (verre à vitre)
- Epaisseurs de 1 à 19 mm



3.3. Procédé : verre flotté



<https://www.youtube.com/watch?v=JMGkbrETU8M>

2900°F ≈ 1600°C
1100°F ≈ 600°C

2000°F ≈ 1100°C
125°F ≈ 52°C

3.4. Traitements thermiques

- Recuit

Echauffement du verre jusqu'à la T de recuit afin d'**éliminer les contraintes thermiques**

- Trempe

Trempe chimique ou trempe thermique.

→ Résistance aux chocs

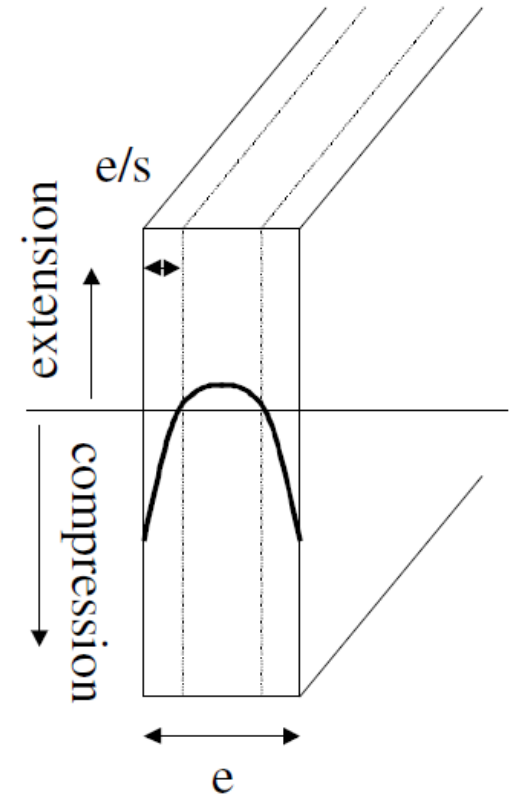
→ Résistance en fonction de l'épaisseur

3.4. Traitements thermiques

- Trempe thermique

Verre chauffé ($\approx 650^{\circ}\text{C}$) puis refroidi brutalement et uniformément par jets d'air froid.

Les peaux du verre vont se refroidir plus vite que le cœur, elles vont se rétrécir plus que le cœur (elles seront donc en compression par rapport au cœur).



3.4. Traitements thermiques

- Trempe chimique

Verre immergé dans un bain salin (sel de potasse ou nitrate de potassium) : 400°C, 12 à 36 h.

Echange chimique K^+ / Na^+ .

$r_{K^+} > r_{Na^+} \rightarrow$ compression des faces extérieures par rapport au cœur.

Epaisseur en compression plus faible que pour la trempe thermique.



Flexion



Résistance aux chocs



Découpe impossible



Les propriétés du verre

4.1. Propriétés mécaniques

- Résistance et module

$\sigma_{\text{comp}} = 200 - 1000 \text{ MPa}$ (béton 30-40 MPa)

$\sigma_{\text{trac}} = 20 - 100 \text{ MPa}$ (béton 2-3 MPa)

$E = 6-8.10^4 \text{ MPa}$ (béton : $3-4.10^4 \text{ MPa}$, acier : 20.10^4 MPa)

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
Verre	200 - 1000	20 - 100
Béton	30 - 40	2 - 3
Bois (//)	40 - 60	80 - 140
Brique TC	30 – 60 (//) 15 – 40 (\perp)	0 - 15 (//) 4 - 10 (\perp)

- Fragilité
- Dureté : env. égale à celle d'un feldspath, inférieure à celle du diamant, du carborundum (SiC synthétique) et à certains aciers
- Perméabilité : nulle (pas de porosité)

4.2. Comportement thermique

Verres = mauvais conducteurs de chaleur

→ peu de résistance aux chocs thermiques

$T_{\text{ramollissement}} : 550^{\circ}\text{C}$

Coefficient de dilatation thermique α

Verre ordinaire (K^{-1})	Cristal (K^{-1})	Pyrex (K^{-1})	Verre de silice (K^{-1})
$9.4 \cdot 10^{-6}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$

	Bois (K^{-1})
$\alpha_{\text{tangential}}$	$25 \cdot 10^{-6} - 50 \cdot 10^{-6}$
α_{radial}	$15 \cdot 10^{-6} - 35 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{\text{longitudinal}}$	$3 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$

Béton et mortiers (K^{-1})
$10 - 12 \cdot 10^{-6}$
Acier (K^{-1})
$11 \cdot 10^{-6}$

Conductivité thermique λ

Verre ordinaire $\rho = 2.5 \text{ g.cm}^{-3}$		Epicéa $\rho = 0.4 \text{ g.cm}^{-3}$	Chêne $\rho = 0.65 \text{ g.cm}^{-3}$
$1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	λ_{radial} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0.10	0.14
	$\lambda_{\text{tangential}}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0.22	0.30

Béton et mortiers $\rho = 2.4 \text{ g.cm}^{-3}$
1.75

Acier $\rho = 7.8 \text{ g.cm}^{-3}$
50

4.2. Comportement thermique

Type de vitrage	Epaisseur (mm)	Coefficient U (W/(m ² .K))
Vitrage simple	6	5,7
Double vitrage traditionnel	6 – 12 (air) - 6	2,8
Double vitrage à couche faiblement émissive	6 – 12 (air) - 6	1,8
Double vitrage à couche faiblement émissive rempli d'argon	6 -12 (argon) - 6	1,5
Triple vitrage	6 - 12 (air) - 6 - 12 (air) - 6	0,8 - 1


 $\cong -50\%$

U = conductance thermique incluant conduction, convection...

U = qté de chaleur en W passant dans 1 m² pendant une seconde avec une différence de température de 1K entre les 2 faces

Contenu

1. Définition et transition vitreuse

2. Compositions des verres

2.1. Verres ordinaires

2.2. Verres spéciaux

3. Elaboration des verres

3.1. Etapes de fabrication

3.2. Rôle de la viscosité

3.3. Les différents procédés

3.4. Traitements thermiques

4. Propriétés du verre

4.1. Mécaniques

4.2. Thermiques

5. Produits du verre

5.1. Principaux produits du verre

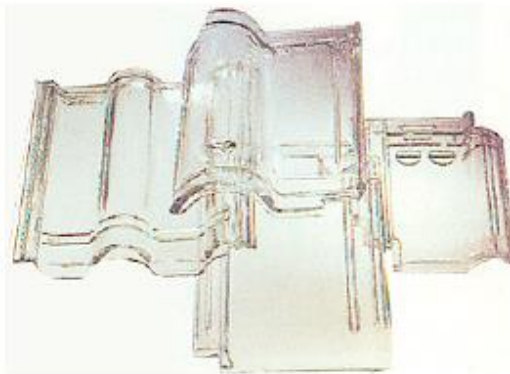
5.2. Verres composites

5.3. Vitrages adaptatifs

6. Dégradation du verre

5.1. Principaux produits du verre

- **Verre à vitre** : épaisseur de 0.6 à 6.8 mm
- **Glace** : épaisseur de 6 à 8 mm
- **Miroir** : Glace + 4 couches (Ag / Cu / peinture de base / peinture de protection)
- **Verres colorés**
- **Briques en verre** : verre ordinaire utilisé comme briques porteuses.
Mais contact avec béton → protection.
- **Tuiles en verre**



5.1. Principaux produits du verre

- Verres ondulés
- Fibres et laine de verre
 - Fibres fabriquées à partir de verre en fusion par extension (fibres longues et fines $0.1\ \mu\text{m}$) ou soufflage (fibres grossières et courtes)
 - Laine : fibres de diamètre $6\ \mu\text{m}$ + résine synthétique (isolation)



5.2. Verres composites

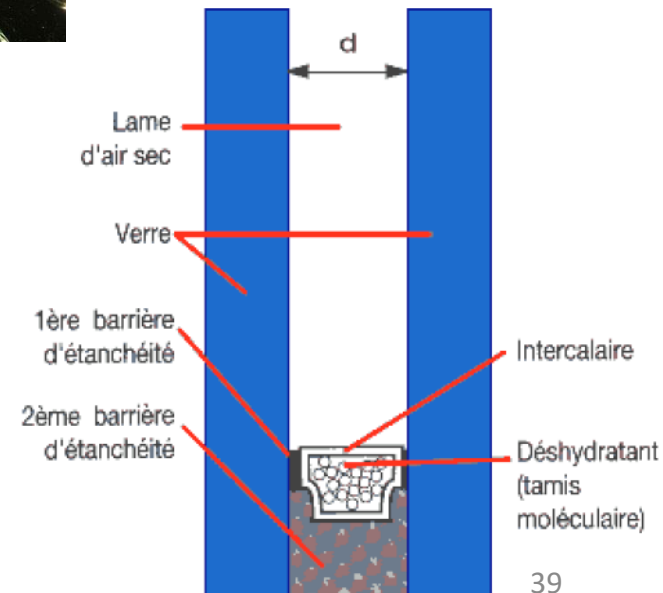
- **Verres armés** : grilles métalliques à l'intérieur



- **Verres feuilletés** :
 - Balustrades
 - Vitrage anti-effraction
 - Vitrage anti-balles
 - Vitrines
 - Pare-brise



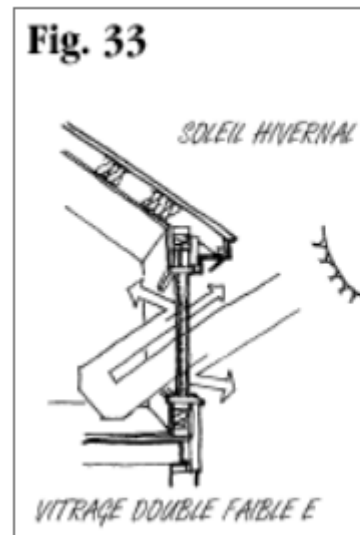
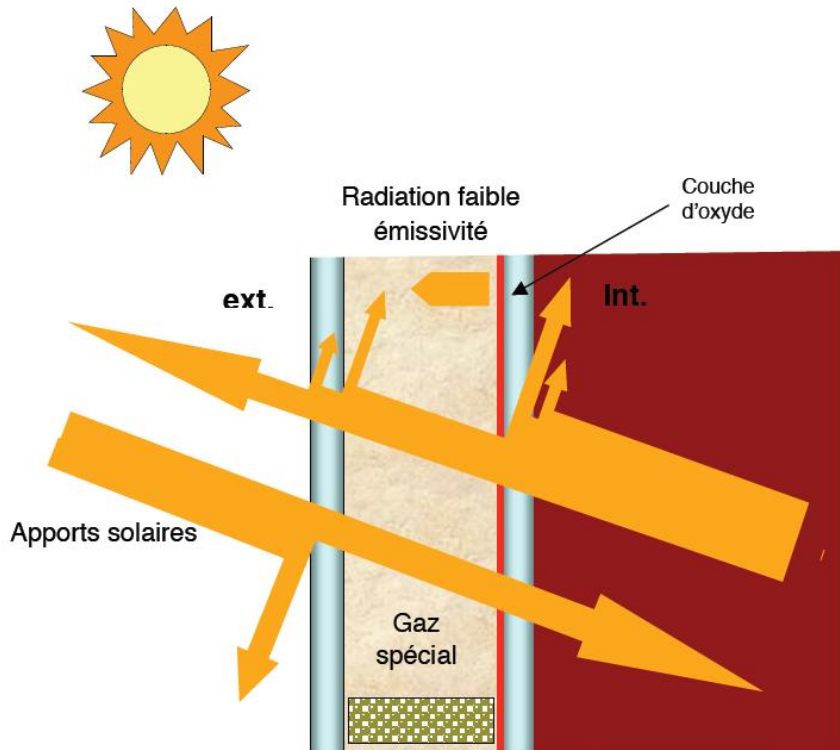
- **Verres isolants (thermiques)**



5.2. Verres composites

- Verres isolants à basse émissivité

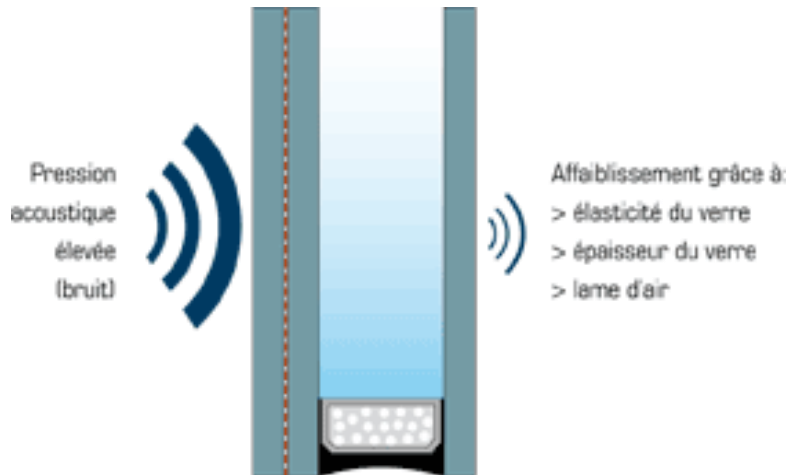
Vitrage isolant dont une des faces est enduite d'une fine couche d'oxyde métallique



5.2. Verres composites

- **Verres isolants phoniques :**

2 ou plusieurs feuilles de verre de différentes épaisseurs avec gaz lourd (SF_6 ...) → diminuer la vitesse de propagation du son (c).



Dans un milieu gazeux :
 c proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{\rho}}$

Donc si $\rho \nearrow c \searrow$

$$\rho_{\text{air}} = 1.2 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{SF}_6} = 6.2 \text{ kg/m}^3$$

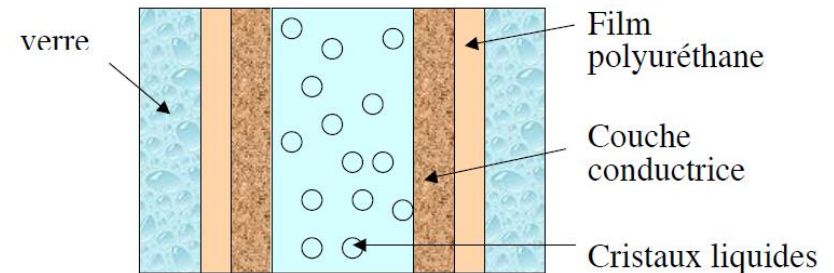
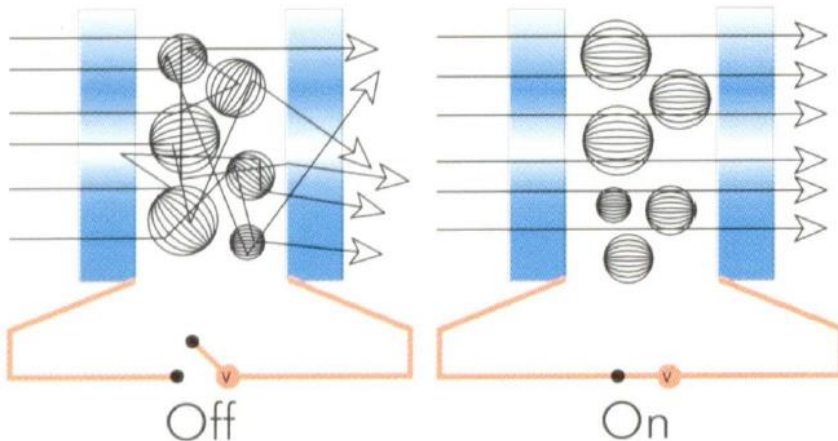
5.3. Vitrages adaptatifs

- **Vitrages à cristaux liquides :**

Cristaux liquides emprisonnés dans un film spécifique intercalé entre 2 glaces de verre.

Connecté à une alimentation électrique.

→ les cristaux liquides s'alignent → laissent passer la lumière.



Contenu

1. Définition et transition vitreuse

2. Compositions des verres

2.1. Verres ordinaires

2.2. Verres spéciaux

3. Elaboration des verres

3.1. Etapes de fabrication

3.2. Rôle de la viscosité

3.3. Les différents procédés

3.4. Traitements thermiques

4. Propriétés du verre

4.1. Mécaniques

4.2. Thermiques

5. Produits du verre

5.1. Principaux produits du verre

5.2. Verres composites

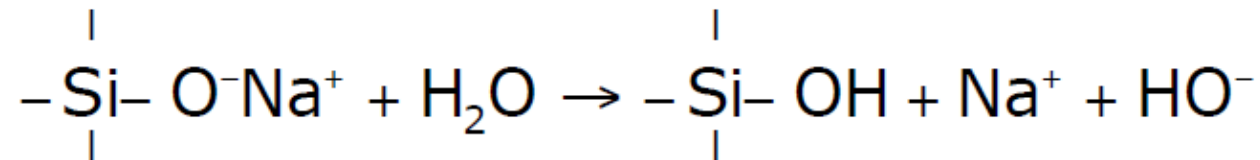
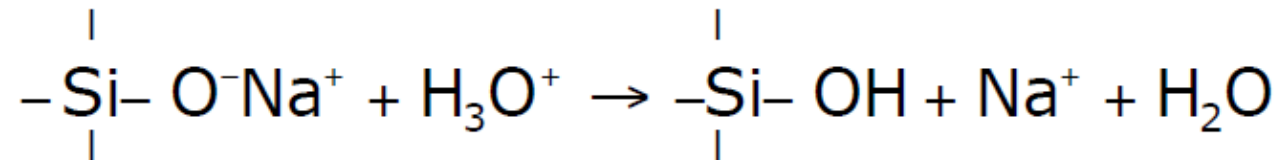
5.3. Vitrages adaptatifs

6. Dégradation du verre

6. Dégradation du verre

Mécanismes :

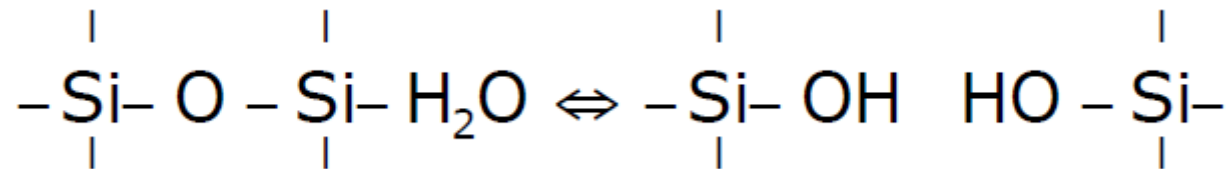
- Au contact d'une solution aqueuse de pH neutre, le sodium est échangé par les protons de la solution :



sans renouvellement d'eau le pH augmente.

6. Dégradation du verre

- Hydrolyse de l'eau



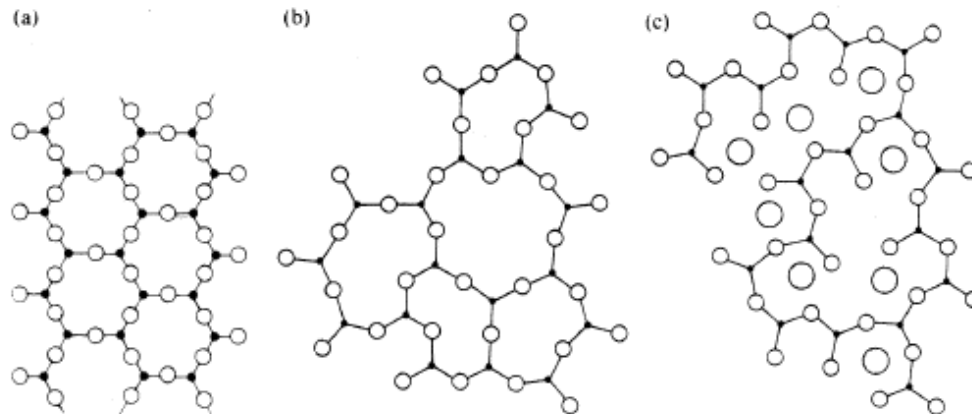
Réaction favorisée en milieu basique, si $\text{pH} > 10$

→ Dissolution du verre.

→ Utilisation de ZrO_2 pour les verres en contact avec du ciment.

6. Dégradation du verre

- Préalablement à ces 2 réactions, l'eau doit diffuser. Si le verre est constitué par des anneaux de grande taille (nb de Si > 6), l'eau diffuse librement. Au contraire l'hydrolyse d'une liaison Si-O-Si est nécessaire pour nb Si < 6.



Pour aller plus loin...

- Traité technique du verre, E. Savoy, Ed. Lavoisier (1989).
- Saint-Gobain vitrage, memento technique (1996).
- Emplois et mise en œuvre du verre dans le bâtiment, P. Camoreyt, Ed. Eyrolles (1971).
- Construire en verre, A. Achilles & D. Navratil, Ed. Birkhäuser (2009).
- Céramiques et verres, principes et techniques d'élaboration, J-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen & J. Barton, PPUR (2005).
- Techniques de l'Ingénieur : articles de Jerzy Jarzycki et Jean Phalippou

Résumé : mind map

Matières 1ères

*Processus de
fabrication*

Types de verres

Produits

Procédés

Ce que je retiens de ce cours

- J'ai compris ce qu'est un verre selon la terminologie de la Science des Matériaux, comment il se forme, l'importance de la transition vitreuse, comment on obtient et on maintient l'état vitreux pendant le processus de fabrication.
- Je connais grossièrement la composition d'un verre ordinaire et son processus de fabrication (matières premières etc...) , ainsi que les différents procédés utilisés pour obtenir du verre plat, l'importance et l'utilité des traitements thermiques (recuit, trempe).
- Je sais quels types de produits techniques on peut fabriquer à partir du verre, et je sais décrire ces produits.
- J'ai compris comment le verre peut se dégrader au cours du temps, et dans quelles conditions.
- *Je suis capable de comparer les matériaux en terme de propriétés (thermiques, mécaniques etc...), mais aussi d'utilisations (**en lien avec tous les autres cours du semestre**).*