



Frédéric Elie on
ResearchGate

Les verres

Frédéric Élie
septembre 2007

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Les verres sont des solides amorphes. Au cours de leur refroidissement, à partir de l'état liquide, si la cristallisation n'a pas le temps de se produire, la viscosité de ces solides augmente: il s'ensuit que ces solides conservent leurs structures liquides. C'est un vaste domaine d'études, qui fait appel aux outils les plus sophistiqués de la physique quantique du solide et de la thermodynamique statistique. Il est impossible de tout présenter ici. Notre choix s'est limité au processus d'évolution de la viscosité en fonction de la température, décrite par la théorie de Vogel, Fulcher, Tamman (VFT) qui explique avec une grande satisfaction les différents comportements rhéologiques du verre à travers les différentes étapes de son élaboration.

SOMMAIRE

- 1 – Propriétés générales des verres
- 2 – Propriétés physiques des verres
 - 2.1 – propriétés optiques des verres
 - 2.2 - Propriétés thermiques des verres
 - 2.3 - Propriétés mécaniques des verres
- 3 – Temps de relaxation et transition vitreuse
- Références

1 – Propriétés générales des verres

Les verres sont des solides amorphes. Au cours de leur refroidissement, à partir de l'état liquide, si la cristallisation n'a pas le temps de se produire, la viscosité de ces solides augmente: il s'ensuit que ces solides conservent leurs structures liquides.

Comme l'illustre la figure 1, selon le mode de refroidissement du matériau, l'évolution aboutira soit à un composé cristallin, soit à un verre. La formation d'un cristal a lieu à la température de fusion T_f . Dans le cas contraire, si cette cristallisation n'a pas lieu, le matériau demeure dans un état de surfusion pour des températures inférieures ou égales à la température de fusion (sur la surfusion voir références [26] et [27]). la courbe de refroidissement change alors de pente aux environs d'une température appelée **température de transition vitreuse** T_g . Au-dessus de la température de transition vitreuse, le matériau est en état liquide surfondu, au-dessous il est à l'état solide mais amorphe.

À la température de transition vitreuse T_g , la viscosité est élevée et est de l'ordre de 10^{13} Pa.s. Mais à la différence d'une température de changement de phase, en l'occurrence de transition liquide \rightarrow solide (cristallisation), à cette température T_g il n'y a pas de grande variation du volume molaire. On en conclut que la variation de structure est faible au voisinage de T_g : pour $T < T_g$ le produit a la structure du liquide mais conserve les propriétés d'un solide, c'est ce qui caractérise le verre.

Comme pour le volume molaire, les autres propriétés de la substance évoluent de part et d'autre de T_g

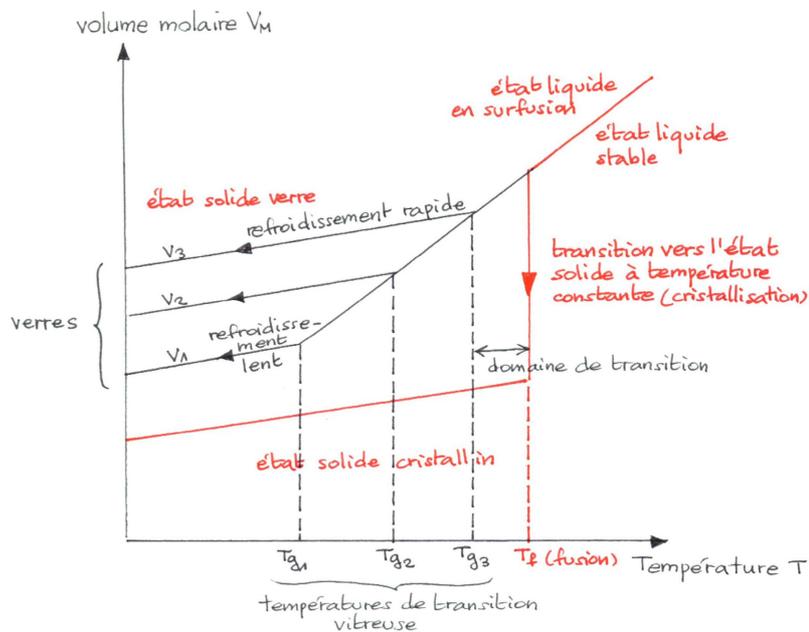
par un changement de la pente de la courbe d'évolution: indice de réfraction optique, enthalpie, conductivité électrique, chaleur spécifique, etc. Ceci tient à ce qui suit:

- dans le liquide, l'arrangement des molécules dépend de la température et devient une structure d'autant plus compacte que cette température est basse;
- à chaque changement de température il faut un certain délai pour obtenir un nouvel équilibre de la structure du liquide: ce délai s'appelle « temps de retard » (et plus communément « temps de relaxation »), noté τ . On montre que τ est proportionnel à la viscosité. On appelle **nombre de Deborah**, De , le rapport entre le temps de relaxation et une durée caractéristique d'observation du phénomène τ_0 : $De = \tau/\tau_0$. Un De faible correspond à un matériau fluide.
- La transition vitreuse correspond au cas où la structure n'a pas le temps de relaxation suffisant pour suivre la variation de température sur un temps caractéristique τ_0 , autrement dit lorsque l'on a $\tau \gg \tau_0$, donc lorsque De grand.

La vitesse de refroidissement du liquide surfondu agit sur τ_0 (τ_0 augmente quand le refroidissement est plus lent), en conséquence la température de transition vitreuse T_g dépend de la vitesse de refroidissement: T_g est plus faible pour des refroidissements lents et plus élevée pour les refroidissements rapides.

Noter que l'existence d'une transition vitreuse concerne tous les liquides, la seule différence est que pour beaucoup de substances T_g est très basse parce que leurs liaisons inter-moléculaires sont plus faibles (liaisons de Van der Waals) que les liaisons covalentes: par exemple, pour l'eau, $T_g = 140$ K, pour l'éthanol $T_g = 93$ K, pour le glycérol $T_g = 178$ K, etc.

Sur le nombre de Deborah et la rhéologie des verres, voir par exemple [6].



A l'état vitreux, le volume molaire diminue linéairement avec la température, autrement dit pour les verres le coefficient de dilatation thermique est constant: il ne dépend pas de la température. C'est même une propriété caractéristique du verre, telle que sa définition, due à Zarzycki [20] est: « le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse ».

Toujours inférieure à la température de fusion, la température de transition vitreuse n'est pas fixe: pour un matériau donné, elle dépend de la vitesse de refroidissement. Elle diminue avec la vitesse de refroidissement. Lorsque celle-ci est nulle (refroidissement infiniment lent), T_g n'existe plus, le matériau évolue vers l'état cristallin.

La solidification du verre se fait ainsi par figeage progressif du liquide (augmentation de sa viscosité) tandis que sa température diminue.



Venise au crépuscule (2007)



Venise, île de Murano qui abrite les souffleurs de verre



Souffleurs de verre à Murano (Venise), 2007



Pièces en verre de l'Antiquité, musée archéologique de Lattes (avril 2009)

Au musée Archéologique de Lattes, près de Montpellier, on peut lire: « dans l'Antiquité, la technique du verre soufflé est une invention récente qui ne remonte pas au delà du premier siècle avant notre ère. Du proche Orient, d'où elle est originaire, elle se répandra très vite dans l'empire et notamment en Gaule. Au IIIe – IVe siècle, le pays rhénan avec Cologne et Trèves deviendra l'un des principaux centres verriers du monde romain.

La Narbonnaise a très vite connu l'usage du verre soufflé. Ainsi, parmi la remarquable série de verreries trouvées à Lattes, quelques pièces sont importées d'Italie du Nord, mais d'autres ont certainement été produites dans la région.

La teinte naturelle du verre, due à des oxydes métalliques contenus dans le sable, est bleu verdâtre. Au 1er siècle de notre ère, la production se caractérise par des verres de couleurs vives obtenues par le mélange volontaire d'autres oxydes naturels.

Le geste traditionnel du souffleur de verre n'a guère évolué depuis l'Antiquité jusqu'à l'époque moderne. »

Souffleurs de verre à Venise (Murano), et exposition de pièces en verre soufflé de l'Antiquité au Musée archéologique de Lattes (photos: F. Élie)

L'évolution de la viscosité η en fonction de la température peut être décrite par la relation de **Vogel**,

Fulcher, Tamman (VFT):

$$\log \eta(T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

où A, B et T_0 sont des constantes caractéristiques du verre déterminées expérimentalement. L'allure générale qui traduit (1) est à la figure 2, où les valeurs sont des ordres de grandeurs.

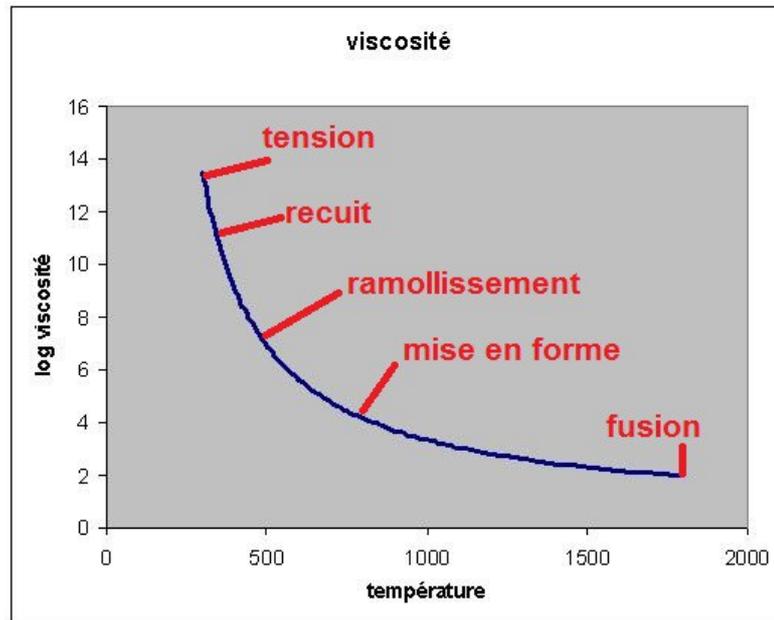


Figure 2 – Variation de la viscosité avec la température

La courbe viscosité-température (fig. 2) 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.

Ces valeurs sont des ordres de grandeur: elles varient significativement selon les différents verres, comme le montre le tableau 1 ci-dessous.

La plupart des verres ont pour composé principal la silice SiO_2 qui joue le rôle de **formateur de réseau**, c'est-à-dire qui structure le verre. D'autres formateurs de réseau sont aussi l'anhydride borique B_2O_3 et, moins couramment, l'anhydride phosphorique P_2O_5 .

Les verres contiennent aussi des **modificateurs de réseau**: ce sont des oxydes qui ont pour effet d'augmenter globalement le caractère ionique des liaisons chimiques internes au verre. Cela arrive lorsque ces oxydes, ajoutés au verre primitif, ouvrent les chaînes constituées par les formateurs de réseau. Les conséquences sont: une diminution des températures de transition vitreuse et de fusion, ainsi qu'une plus grande aptitude du verre à se dilater.

Exemples de modificateurs de réseau: Na_2O , K_2O , CaO , MgO .

D'autres oxydes sont à la fois formateurs de réseau et modificateurs de réseau: on les appelle **oxydes intermédiaires**. Exemples: Al_2O_3 , PbO , TiO_2 .

verre	Formateurs % masse		Modificateurs % masse				Intermédiaires % masse		Masse volumique 10^3 kg/m^3	Coeff. Dilatation thermique $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Indice réfraction optique	Température re mise en forme $^\circ\text{C}$	Température ramollissement $^\circ\text{C}$
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	PbO					
Silice vitreuse	99,5	0	0	0	0	0	0	0	2,20	0,5	1,45	> 1600	1600
Verre plat sodocalcique	72	0	13	0	9	2,5	1	0	2,47	8,7	1,51	1070	735
Verre creux sodocalcique (verre à bouteille)	74	0	15	0	5	4	1	0	2,49	8,5	1,52	1050	730
Verre au plomb « cristal »	35	0	0	7	0	0	0	58	4,28	9,1	1,97	820	580
Borosilicate « Pyrex »	80,5	12,9	4	0,4	0	0	2,2	0	2,23	3,3	1,47	1245	820
Fibre de verre	59	3,5	11,5	0	16	5,5	4,5	0	2,53	8,0	-	-	715

Tableau 1 – composition et propriétés de quelques verres

Plus de détails sur les formateurs, modificateurs et oxydes intermédiaires développés en [1], [5], [7], [8].

Quelques ordres de grandeur de la viscosité aux différentes températures de transition:

- **Température de fusion** ($T_f > 1500^\circ\text{C}$ pour le verre sodo-calcique): à $T = T_f$, $\eta \approx 10 \text{ Pa.s}$. Pour $T > T_f$, le verre est liquide et peut être affiné.
- **Température de mise en forme**: $T \approx 1000^\circ\text{C}$ pour le verre sodo-calcique. A cette transition on a $10^3 < \eta < 10^4 \text{ Pa.s}$. C'est à cette température que l'on réalise le soufflage et la coulée du verre.
- **Température de ramollissement**: $500 < T < 1000^\circ\text{C}$ pour le verre sodo-calcique; $\eta \approx 10^7 \text{ Pa.s}$. Le verre, devenu pâteux, s'écroule sous son propre poids.
- **Température de recuit**: $T \approx 500^\circ\text{C}$ (verre sodo-calcique); $\eta \approx 10^{12} \text{ Pa.s}$. A cette température, le verre se libère de ses contraintes mécaniques internes assez rapidement (15 mn).
- **Température de tension**: $T < T_g$; $\eta \approx 10^{12} \text{ Pa.s}$. Les contraintes mécaniques internes sont relâchées en 2 ou 3 heures. En conséquence, au-dessous de la température de tension, le verre peut être refroidi rapidement sans craindre que se libèrent des contraintes thermiques.
- **Température de transition vitreuse**: T_g ; comme on l'a vu T_g est toujours comprise entre la température de recuit et la température de tension, et elle dépend de la vitesse de refroidissement; $\eta \approx 10^{13} \text{ Pa.s}$.

2 – Propriétés physiques des verres

2.1 – Propriétés optiques des verres

Le verre est transparent à la lumière visible, mais aussi pour des gammes de longueurs d'onde assez étendues de part et d'autre du spectre visible: de $\lambda = 0,15 \mu\text{m}$ (ultraviolet) jusqu'à 3 ou 4 μm (proche infrarouge). Il est en revanche complètement opaque à l'infrarouge lointain qui correspond à l'émission produite par des corps relativement « froids » (quelques centaines de Kelvin) comme par exemple le rayonnement terrestre ou le corps humain.

Rappel: le spectre visible est compris entre 0,4 et 0,75 μm , et correspond à une température d'émission de quelques milliers de Kelvin, telle que celle de la surface du Soleil.

Cette fenêtre de transmission confère au verre une propriété intéressante pour les serres agricoles (pour lesquelles on cherche à piéger la chaleur transmise par infrarouge proche et le visible), mais elle est gênante quand il s'agit des vitrages d'automobiles pour lesquels la chaleur transmise par la lumière visible et le proche IR a pour effet de chauffer l'habitacle et « cuire » les occupants. Par ailleurs, le verre est opaque aux UV de longueur d'onde plus courte que 0,75 μm : pas de bronzage derrière une vitre!

La transparence du verre a pour origine le fait que, dans le domaine spectral indiqué ci-dessus, aucun

rayonnement électromagnétique ne rencontre de particules chargées auxquelles il peut céder son énergie (laquelle est directement reliée à l'inverse de la longueur d'onde), parce que les fréquences propres de ces particules sont très éloignées des fréquences du rayonnement. L'opacité des métaux, par exemple, résulte de la présence d'électrons libres pouvant entrer en résonance avec la radiation incidente quelle que soit sa longueur d'onde. Pour le verre, en revanche, il n'y a pas d'électrons libres et donc le rayonnement traverse le matériau. Toutefois le verre cesse d'être transparent dans certains cas:

- Présence de défauts de taille supérieure à une fraction de micron (verres frittés diffusant la lumière),
- Transition électronique dans les atomes sous l'action des rayonnements UV,
- Vibrations moléculaires sous l'action des rayonnements IR lointain.

Sur la coloration des verres, voir [1]: la coloration des verres est obtenue par:

- L'introduction d'ions métalliques de transition,
- L'introduction de particules dispersées dans le verre (diffusion).

L'**indice de réfraction** n est le rapport entre la vitesse de propagation dans le vide de la lumière c , et la vitesse de propagation dans le milieu v :

$$n = \frac{c}{v}$$

Le verre est un **milieu dispersif**: n dépend de la longueur d'onde λ . La vitesse de propagation dans le verre, v , dépend directement de la densité des dipôles électriques, qui sont autant d'oscillateurs créant un champ électrique de sens opposé au champ électromagnétique incident (voir [21]). Soit N_i la concentration des dipôles et α_i la polarisabilité du milieu, alors n est relié à ces grandeurs par:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 12 \pi 10^9 \sum_i N_i \alpha_i$$

et n est relié à la longueur d'onde par la **relation de Cauchy** [21]:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{C}{\lambda^2}$$

où n_0 et C sont des constantes.

La dispersion des verres est caractérisée par la **constringence** ou **nombre d'Abbe**:

$$v_A = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

avec: n_D indice pour la raie du jaune ($\lambda_D = 0,5896 \mu\text{m}$) du spectre d'émission du sodium, n_F indice pour la raie bleue ($\lambda_F = 0,4861 \mu\text{m}$), n_C indice pour la raie rouge ($\lambda_C = 0,6563 \mu\text{m}$) du spectre de l'hydrogène.

Une grande v_A correspond à un verre peu dispersif.

On appelle **verres crown**, les verres à forte constringence ($50 < v_A < 90$) et **verres flint** les verres à faible constringence ($15 < v_A < 50$) (tableau 2). Les verres flint sont donc plus dispersifs que les verres crown.

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

Les propriétés optiques des verres sont très variées et correspondent à de nombreuses utilisations résumées au tableau 2 ci-après.

désignation	Verre crown	désignation	Verre flint
LaSK	Crown lourd au lanthane	LaSF	Flint lourd au lanthane
LaK	Crown au lanthane	LaF	Flint au lanthane
SSK	Crown extra lourd	BaSF	Flint lourd au baryum
SK	Crown lourd	BaF	Flint au baryum
PSK	Crown lourd au phosphate	BaLF	Flint léger au baryum
PK	Crown au phosphate	SF	Flint lourd
BaK	Crown au baryum	F	flint
K	crown	LF	Flint léger
FPSK	Crown lourd au fluophosphate	LLF	Flint extra léger
FPK	Crown au fluophosphate	KF	Flint crown
PK	Crown au fluor	TiF	Flint au titane
BK	Crown au bore		

Tableau 2 – verres optiques (d'après [1])

Mentionnons, pour mémoire, l'existence d'**indice de réfraction non linéaire** pour certains verres (exemple: silice). D'ordinaire, l'indice de réfraction n ne dépend pas de l'intensité de l'onde lumineuse incidente. En milieu non linéaire, l'éclairement énergétique E [22], lorsqu'il est élevé, modifie l'indice de réfraction selon la relation:

$$n = n_0 + \gamma E$$

(n_0 : indice en champ faible, γ : coefficient d'indice non linéaire, pour la silice $\gamma = 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{W}^{-1}$ à $\lambda = 1,060 \text{ }\mu\text{m}$, E est exprimé en W/m^2 ou lux). En général, les verres très dispersifs possèdent un γ élevé. Application de la non linéarité: technologies laser.

Enfin, il existe des verres pour lesquels l'indice de réfraction change sous l'effet de contraintes mécaniques σ :

$$\Delta n = C \sigma$$

C est la constante de photoélasticité (silice: $C = 3,52 \text{ TPa}^{-1}$, verre sodocalcique: $C = 2,60 \text{ TPa}^{-1}$). Cette propriété est à l'origine de l'**effet photoélastique** (réfraction modulée par les contraintes appliquées au matériau) très appliqué à l'imagerie de contrôle non destructif.

2.2 – Propriétés thermiques des verres

Voir [1] pour plus de détails.

Les trois grandeurs qui caractérisent les principales propriétés du verre sont:

- La **chaleur spécifique** (ou la chaleur massique c , exprimée en $\text{J}/\text{kg}/\text{K}$): c est la quantité de chaleur qu'il faut apporter à 1 kg de verre pour élever sa température T de 1 degré. La chaleur massique des verres dépend de la température:

$$c \text{ (J/kg/K)} = 909,81 + 0,34682 T - 1,7641 \cdot 10^{-7} T^2$$

où T en K. Pour $T = 300 \text{ K}$ (27°C) on a donc $c = 818 \text{ J/kg/K}$.

- Le **coefficient de dilatation** α : mesure l'allongement d'un échantillon de verre lorsque la température augmente de 1 degré. Pour la silice: $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Pour le Pyrex®: $\alpha = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, les plats en Pyrex peuvent changer de température rapidement (de 4°C à 200°C) sans que les contraintes thermiques ne les détériorent.
- La **conductivité thermique** κ (voir aussi par exemple [9]): lorsqu'un échantillon d'épaisseur L est placé entre deux surfaces de températures T_1 et T_2 , le flux de puissance thermique entre ses bornes est (loi de Fourier):

$$\varphi(W/m^2) = \kappa \frac{T_2 - T_1}{L}$$

κ est donc en W/m/K. Dans le verre la conduction de chaleur s'effectue principalement par la propagation de vibrations mécaniques des réseaux atomiques compris entre les deux surfaces. Ces modes de vibration ont un comportement quantique et correspondent à des paquets d'énergie quantifiée appelés « phonons » (ce nom provient de ce que leur mode de propagation s'effectue à la vitesse du son dans le matériau) [23]. Si l'organisation inter-moléculaire des verres était ordonnée et régulière, cette propagation serait très rapide et le verre serait un bon conducteur de chaleur, comme les métaux. Il n'en est rien, car la structure du verre ne présente aucune périodicité, il s'ensuit que les modes de vibration dans une structure locale ne peut pas se propager aux structures voisines sur de grandes longueurs: la conduction est mauvaise car les phonons subissent de nombreuses collisions avec les structures voisines avant de transmettre leur excitation. C'est la structure amorphe du verre qui est responsable de sa faible conductivité thermique.

La **théorie de Debye** montre que la conductibilité thermique κ est directement proportionnelle à la chaleur spécifique par unité de volume, c_v , à la vitesse du son c_0 dans le matériau, et au libre parcours moyen L_0 des phonons (distance moyenne parcourue par les phonons entre deux collisions):

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c_0 L_0$$

Exemple: $c_0 = 5800$ m/s, $c_v = 2,2 \cdot 10^6$ J/m³/K, $L_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ m d'où $\kappa = 1,7$ W/m/K.

2.3 – Propriétés mécaniques des verres

La contrainte de rupture du verre, σ , est la contrainte minimale qu'il faut appliquer au verre pour provoquer sa rupture. Elle est exprimée en GPa. Elle s'échelonne sur une grande étendue de valeurs selon la nature des verres: entre 0,5 et 1 GPa pour les verres plats et creux, jusqu'à 10 GPa pour les fibres optiques.

Selon la théorie de Griffith (1920), l'état de surface du verre conditionne directement sa résistance à la rupture: or, cet état de surface résulte de l'historique de tous les dommages accumulés par le verre qui occasionnent des micro-fissures. Si une pièce de verre, préalablement fissurée, est soumise à une contrainte, la fissure se propage de telle sorte que l'énergie mécanique qu'elle libère est au minimum égale à l'énergie nécessaire pour reconstituer la surface. C'est le **critère de Griffith** (voir [28]): une plaque de verre mince, avec à sa surface une fissure de profondeur x_0 s'étendant sur toute l'épaisseur h , soumise à une contrainte de traction σ suivant Oz, subira une rupture si l'énergie de surface W_L libérée par la fissure correspond à une contrainte σ_L inférieure à la contrainte σ_C correspondant à l'énergie de surface W_C apportée par la contrainte de traction (figure 3):

$$\sigma_L = \frac{dW_L}{dx_0} \leq \sigma_C = \frac{dW_C}{dx_0}$$

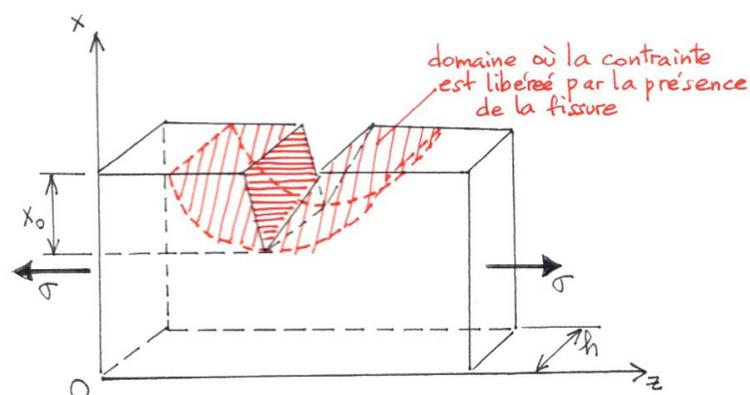


Figure 3 – Plaque de verre mince présentant une fissure et soumise à une traction

Si le domaine où l'énergie W_L libérée par la présence de la fissure a pour volume $\pi x_0^2 h$ (on le suppose

égal à une portion de disque), alors W_L vaut:

$$W_L = 2\gamma x_0 h$$

où γ est l'énergie de surface libérée lors de la rupture (en J/m²). Par ailleurs, selon la théorie de Maxwell [28]:

$$W_C = \pi x_0^2 h \frac{\sigma^2}{2E}$$

où E est le module d'Young (en GPa). D'où la condition sur la contrainte à la rupture:

$$\frac{dW_L}{dx_0} \leq \frac{dW_C}{dx_0} \rightarrow 2\gamma h \leq 2\pi x_0^2 h \frac{\sigma^2}{2E} \rightarrow \frac{2\gamma E}{\pi x_0} \leq \sigma^2$$

Or l'expérience montre que, pour un verre donné, la quantité $\sigma \sqrt{x_0}$ est pratiquement constante, et par suite $G = \sqrt{2\gamma E}$ l'est aussi. G est une caractéristique du matériau appelée **ténacité**:

$$G = \sqrt{2\gamma E} = \text{constante} \quad (2a)$$

Le critère de Griffith donne donc que la contrainte minimale pour faire allonger la fissure de profondeur x_0 est:

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{G}{\pi x_0}} \quad (2b)$$

Les valeurs de γ , G et E sont données en tableau 3 pour quelques variétés de verres. A titre de comparaison on a, par exemple pour le béton: $\gamma = 15$ à 40 J/m², $G = 1$ à 1,5 MPa.m^{1/2}, E = 30 GPa (le béton a une meilleure ténacité que le verre, on s'en serait douté).

verre	γ (J/m ²)	G (MPa.m ^{1/2})	E (GPa)
silice	3 à 4,4	0,74 à 0,81	73
sodocalcique	3,8 à 5	0,72 à 0,82	70 à 74
aluminosilicate	3 à 4,7	0,85 à 0,96	83 à 91
borosilicate	3,9 à 4,7	0,75 à 0,82	64 à 89
Silicate de plomb	3 à 4	0,62 à 0,73	58 à 65

Tableau 3 – Propriétés mécaniques de quelques verres (d'après [1])

Le critère de Griffith (2b) est de nature macroscopique, et s'appuie sur des considérations relevant de la mécanique des milieux continus. Il ne peut donc pas prendre en compte la multiplicité des défauts et des micro-fissures qui peuvent exister dans le verre et qui mettent en jeu des caractéristiques à l'échelle des liaisons inter-atomiques dans les réseaux vitreux.

Face à cette difficulté, l'évaluation de la survie d'une pièce de verre sous l'action d'une charge ne peut être que statistique. En l'occurrence, il s'agit de la **statistique de Weibull** employée en calcul de fiabilité. Selon cette méthode, la résistance mécanique d'une pièce est directement conditionnée par le défaut le plus important dans la zone sollicitée par la contrainte. Dans ce qui suit, on assimile la pièce à une éprouvette linéaire de longueur totale L, une chaîne constituée de N maillons de longueurs L_k assemblés en série et supposés indépendants; si cette chaîne est soumise à une contrainte de traction σ , sa probabilité de survie, ou fiabilité $R(\sigma, L)$ est le produit des fiabilités $R(\sigma, L_k)$ des maillons:

$$R(\sigma, L) = R(\sigma, L_1) \times R(\sigma, L_2) \times \dots \times R(\sigma, L_N)$$

avec $L = L_1 + L_2 + \dots + L_N$. La fiabilité totale $R(\sigma, L)$ doit naturellement diminuer lorsque la contrainte σ augmente:

$$\begin{aligned}\sigma = 0 &\rightarrow R(\sigma, L) = 1 \\ \sigma = \infty &\rightarrow R(\sigma, L) = 0\end{aligned}$$

Il s'ensuit que $R(\sigma, L)$ vérifie:

$$R(\sigma, L) = \exp - (L_1 + L_2 + \dots + L_N) \rho(\sigma)$$

où $\rho(\sigma)$ est la densité linéique des défauts provoquant la rupture sous la contrainte σ , soit:

$$R(\sigma, L) = \exp - L\rho(\sigma)$$

La probabilité de destruction du verre, ou probabilité de défaillance D , est donc:

$$D = 1 - R(\sigma, L) = 1 - \exp(-L\rho(\sigma)) \quad (3)$$

De façon générale, la probabilité de défaillance D est une fréquence de distribution cumulative qui, dans le modèle de Weibull, est de la forme:

$$D(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{\alpha} \right)^b \right] \quad (3bis)$$

où x est la variable aléatoire, $\alpha > 0$ est le paramètre d'échelle, $b > 0$ est le paramètre de forme ou exposant de Weibull, x_0 est le paramètre de position.

Ici, la variable aléatoire est la contrainte: $x = \sigma$, le paramètre de position est $x_0 = 0$. Si, comme l'a supposé Weibull, on a:

$$\rho(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m$$

où σ_0 est une contrainte de référence, l'expression (3) devient:

$$D(\sigma, L) = 1 - \exp \left[-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

qui est de la même forme que (3bis) avec:

$$\begin{aligned}b &= m \\ x_0 &= 0 \\ \alpha &= \sigma_0 L^{-1/m}\end{aligned}$$

et donc:

$$R(\sigma, L) = \exp \left[-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

On exprime traditionnellement (3bis) par le logarithme du logarithme de la fiabilité $R(\sigma, L)$ afin d'obtenir un diagramme linéaire, paramétré par le paramètre d'échelle α :

$$y = f(\ln(x), \alpha) = \ln(\ln(1/R(x, \alpha))) = b \ln(\alpha) + b \ln(x - x_0)$$

en coordonnées $(\ln(x), y)$ la relation précédente est une droite dite droite de Weibull dont la pente est b . Lorsqu'on connaît la **droite de Weibull** pour une valeur donnée de α , on déduit la loi de fiabilité pour une autre valeur α' par une simple translation suivant y des droites d'une valeur $\ln(\alpha/\alpha')$.

Revenant au problème de la défaillance pour les verres, compte tenu des correspondances citées plus haut, on a:

$$y = \ln \left(\ln \left(\frac{1}{R(\sigma, L)} \right) \right) = \ln(L) + m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad (4)$$

La relation (4) correspond bien aux résultats expérimentaux. La figure 4 donne des ordres de grandeur pour les éprouvettes de verre plat, pour deux valeurs L de zones de contrainte.

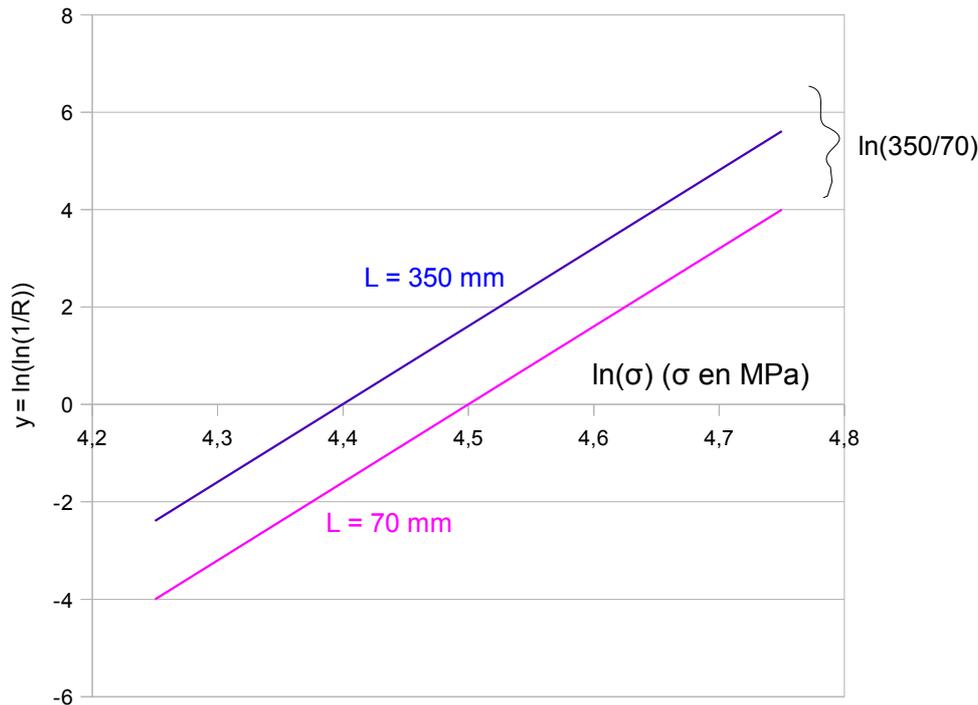


Figure 4 – ordre de grandeur des droites de Weibull pour une éprouvette de verre plat

REMARQUES:

1 – La probabilité de Weibull $D(x)$ donnée par (3bis) conduit à une distribution $g(x) = dD(x)/dx$ égale à :

$$g(x) = \frac{b}{\alpha} \left(\frac{x-x_0}{\alpha} \right)^{b-1} \exp \left[- \left(\frac{x-x_0}{\alpha} \right)^b \right]$$

à un écart-type égal à :

$$Var(x) = \alpha \sqrt{\Gamma\left(\frac{2}{b} + 1\right) - \Gamma^2\left(\frac{1}{b} + 1\right)}$$

et à une valeur moyenne :

$$\langle x \rangle = x_0 + \alpha \Gamma\left(\frac{1}{b} + 1\right)$$

où Γ est la fonction Gamma d'Euler.

2 – La relation (4) suggère une interprétation fondée sur la **géométrie fractale**: la surface du verre, siège de micro-fissures, présente une propriété d'isomorphisme interne [25]. Cela signifie que si l'on applique aux volumes du verre un changement d'échelle affine :

$$\begin{aligned} x &\rightarrow kx \\ y &\rightarrow ky \\ z &\rightarrow k^\beta z \end{aligned}$$

la granularité du verre, qui représentent les irrégularités dues aux micro-fissures, reste inchangée (du moins jusqu'à une échelle de dissipation). L'exposant β , pour la coordonnée perpendiculaire à la surface, donc Oz, est appelé exposant de rugosité de surface. Les travaux relatés dans [24] ont montré qu'entre l'exposant de Weibull et l'exposant de rugosité de surface existe la relation :

$$\ln(m) = 2(1 - k) \ln(L_0) - 2 \ln(A)$$

où L_0 est l'échelle de longueur au-dessous de laquelle cesse l'isomorphisme interne des défauts (échelle de dissipation), et A est lié à l'amplitude des granularités. L'exposant de Weibull, m , diminue quand la granularité A augmente (défauts importants), donc d'après (4) la fiabilité $R(\sigma, L)$ diminue: en conclusion, des défauts importants entraînent une baisse importante de la résistance mécanique du verre. Cela peut paraître un résultat du bon sens, mais ce n'était pas évident a priori.

Pour limiter leur fragilité et augmenter leur résistance à la rupture, les verres peuvent être renforcés des manières suivantes:

a) – La **trempe thermique**:

On chauffe le verre jusqu'à une température proche de la température de ramollissement. Puis on refroidit rapidement le verre. Il s'ensuit que les couches superficielles du verre ont leur rigidité qui augmente tandis que les zones internes restent encore visqueuses (car la température y est restée encore élevée). La température des zones internes est restée proche de celle de ramollissement: elles vont donc absorber les contraintes par fluage, ce qui va annuler les contraintes présentes dans le verre. Avec le temps, la température des zones internes diminue et elles refroidissent. Cependant la contraction de volume des zones internes qui en résulte est limité par la raideur des zones superficielles. Il apparaît alors des contraintes entre les zones internes et les zones superficielles: à la surface on aura des contraintes de compression, tandis qu'en interne on aura des contraintes de traction. Une surface neutre sépare ces deux domaines, et le profil des contraintes est parabolique (figure 5).

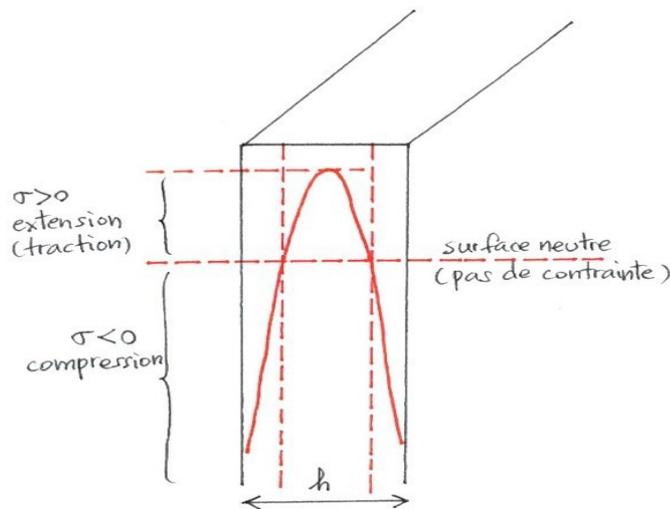


Figure 5 – contraintes dans un verre lors d'une trempe thermique

Du fait de cette distribution des contraintes, une fissure à la surface du verre entraînera une fracture qui se propagera jusque dans la zone interne (zone de traction), et le verre rompra en petits éléments. Le verre qui a subi une trempe thermique ne peut donc pas être découpé: sa forme finale doit être obtenue au moment de la trempe.

b) – La **trempe chimique**:

Elle consiste à modifier le coefficient de dilatation thermique α des couches superficielles du verre. Pour cela on soude une couche de verre de surface de coefficient α à une pièce de verre de coefficient $\alpha' < \alpha$, à haute température. Comme la pièce interne se dilate moins que la couche de surface, la contraction de celle-ci sera freinée. La couche de surface sera donc en extension ($\sigma > 0$) tandis que la pièce interne sera en compression ($\sigma < 0$).

Techniquement, il y a plusieurs procédés dont les principaux sont ([1], [4], [5], [7], [8], [10]):

- procédé Schott;
- désalcanisation.

Signalons, pour mémoire, quelques ouvrages et études sur les propriétés mécaniques des verres, leurs processus de rupture et leurs comportements sous sollicitations vibratoires: [1], [5], [7], [8], [10], [11],

[15], [16], [17], [24].

La figure 6 montre l'amélioration de la résistance à la rupture pour un verre trempé par rapport à un verre recuit (ordres de grandeur):

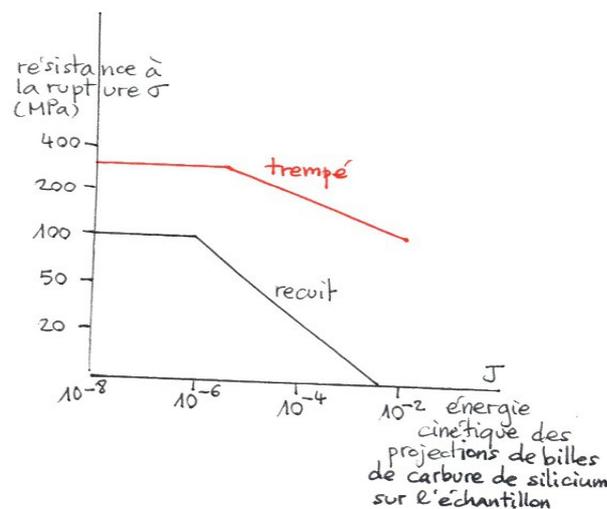


Figure 6 – amélioration de la trempe chimique sur la résistance à la rupture

3 – Temps de relaxation et transition vitreuse

La relation empirique de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) donnée en (1) montre un comportement de la viscosité qui ne suit pas la loi d'Arrhenius: on dit qu'elle est non-arrhénienne. Ce comportement non arrhéniien a été retrouvé par la théorie développée par Adam et Gibbs [18]. Cette théorie part des deux hypothèses suivantes:

a) – La viscosité du liquide surfondu est directement reliée au temps de relaxation τ , qui est le temps nécessaire pour que la structure retrouve une situation d'équilibre après qu'elle est soumise à une sollicitation extérieure:

$$\eta = K\tau \quad (\text{relation de Tool, [28]}) \quad (5)$$

K a les dimensions d'une contrainte, en GPa.

b) – Lorsque le liquide est le siège d'un transfert de chaleur – qui se traduit par une variation d'enthalpie (on rappelle que l'enthalpie est la quantité de chaleur à pression constante) – la relaxation concerne l'ensemble des agitations des molécules déclenchées par ce transfert de chaleur.

Soit z le nombre de molécules concernées par un changement de configuration des molécules dans une région microscopique de la structure liquide. Si le domaine de volume $V(t)$ à l'instant t change de configuration pour atteindre un nouvel état d'équilibre où le volume est V_e , on admet que la vitesse de changement de volume s'effectue sur le temps de relaxation τ , ce qui donne:

$$\frac{d}{dt}(V(t) - V_e) = \frac{V(t) - V_e}{\tau}$$

qui s'intègre en:

$$\frac{V(t) - V_e}{V_0 - V_e} = \Phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

Par définition, $\Phi(t)$ est la fonction de retard du retour à l'équilibre pour le domaine moléculaire considéré. En présence de plusieurs domaines de numéros k , la fonction de retard est la somme pondérée de leurs fonctions de retard respectifs:

$$\Phi(t) = \sum_k g_k \Phi_k(t) = \sum_k g_k \exp\left(\frac{-t}{\tau_k}\right)$$

où les τ_k sont les temps de relaxation de chaque domaine (voir [28]). Cette expression est équivalente à la **forme de Kohlrausch-Williams-Watts**:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]$$

avec $0 \leq \beta \leq 1$

z est le nombre minimal de molécules d'une région du liquide pour qu'elle soit le siège d'un changement de configuration vers un nouvel état d'équilibre. Selon la **théorie de Adam et Gibbs**, fondée sur des considérations de thermodynamique statistique (v. par exemple [2]), la probabilité de transition d'une région est de la forme:

$$W(T) = W_0 \exp\left(-z \frac{U}{kT}\right)$$

où U est l'énergie potentielle que doit franchir une molécule de la région considérée (qui possède z molécules) pour se réarranger et trouver une nouvelle configuration d'équilibre. k est la constante de Boltzmann ($k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K).

On désigne par S l'entropie de configuration d'une mole de molécules et par s l'entropie de configuration de la région formée de z molécules. Alors, $N = 6,025 \cdot 10^{23}$ étant le nombre de molécules dans une mole (nombre d'Avogadro), on a:

$$\frac{z}{N} = \frac{s}{S}$$

Or l'entropie est liée à la probabilité d'états possibles Ω par:

$$s = -k \ln(\Omega)$$

(Ω est encore appelé complexion). Dans un domaine, le nombre minimal d'états possibles est $n = 2$ donc $\Omega = 1/2$, ce qui donne $s = k \ln 2$, on a donc pour $W(T)$:

$$W(T) = W_0 \exp\left(\frac{-NU \ln 2}{TS}\right)$$

Le temps de relaxation τ est inversement proportionnel à la probabilité de transition $W(T)$, à une constante multiplicative près:

$$\tau = \frac{1}{W_0} \exp\left(\frac{NU \ln 2}{TS}\right)$$

Posant $B = NU \ln 2$, il vient:

$$\tau = \frac{1}{W_0} \exp\left(\frac{B}{TS}\right)$$

et d'après la relation de Tool (5):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{TS}\right) \quad (6)$$

où $\eta_0 = K/W_0$. Or l'entropie de configuration S est égale à:

$$dS = \frac{dH}{T} = \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

où ΔC_P est la variation de chaleur molaire entre l'état liquide et l'état solide à pression constante (chaleur molaire de configuration), donc:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

où T_0 est la température à l'état solide après réarrangement.

ΔC_P étant, aux premiers ordres, de la forme: $\Delta C_P = b/T$, il vient, après intégration de $S(T)$ ci-dessus, la loi VFT (1) à partir de la relation (6).

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de la rhéologie des verres et sur la justification théorique de la loi VFT: [6], [12], [13], [14], [19]... pour ne citer que quelques références.



Références

- [1] James Barton, Claude Guillemet: Le verre, science et technologie – EDP Sciences, 2005
- [2] Rémi Hakim: Introduction à la mécanique statistique – Masson, 1996
- [3] Jean-Pierre Faroux, Jacques Renault: Thermodynamique – Dunod, 1997
- [4] Robert Perrin, Jean-Paul Scharff: Chimie industrielle – Masson, 1997
- [5] Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Bailon, Jacques Masounave: Des matériaux – École Polytechnique de Montréal, diffusion Tecdoc – Lavoisier, 1986
- [6] Christian Canat: Sur la rhéologie des verres – École d'hiver GDR Matériaux vitreux, INPL, CNRS, Lyon mars 2003

→ sur le nombre de Deborah $n_D = T_{RELAX}/T_{OBS}$
→ sur la crise d'entropie de Kauzmann

[7] Jean Phalippou: Verres, aspects théoriques – Techniques de l'Ingénieur, traité sciences fondamentales n° AF 3 600

[8] Jean Phalippou: Verres, propriétés et applications – Techniques de l'Ingénieur, traité sciences fondamentales n° AF 3 601

[9] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon: Correlation between electrical conductivity, viscosity and structure in borosilicate glass-forming melts – Physical Review B75, 054112 (2007)

→ sur la conductivité des verres

[10] Fabrice Bernard, Laurent Daudeville, René Gy: Calcul des contraintes résiduelles dans les zones d'assemblage de plaques en verre trempé – Mécanique & Industries 6,55-64(2005), AFM, EDP Sciences 2005

[11] Pierre-Philippe Cortet: Croissance lente de fissures, de la fragilité à la complexité – Thèse de doctorat, Université de Lyon, École Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire de Physique, École doctorale de physique et astrophysique de Lyon; n° d'ordre 409, n° biblio. 07ENSLO 409, 26 juin 2007
→ propagation des fissures dans les verres

[12] Jean-Philippe Bouchaud, Alain Comtet, Cécile Monthus: On a dynamical model of glasses – J. Phys. I. France 5 (1995) 1521-1526

→ sur le modèle dynamique des verres fondé sur l'hypothèse que chaque particule est piégée dans un puits de potentiel qui évolue suite aux « sauts » des particules avoisinantes → la dynamique devient instationnaire → la fonction de corrélation étirée à faible T conduit à la relation VFT:

$$C(t, t') = \int_0^\infty P(\epsilon, t') \exp\left[-\Gamma_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{T}\right)(t-t')\right] d\epsilon$$

où $P(\epsilon, t)$ probabilité qu'une particule soit dans un piège de profondeur ϵ à l'instant t , $\Gamma_0 \exp(-\epsilon/T)$ taux de saut d'une particule dans un autre piège; pour $t \ll 1/\Gamma$ on a:

$$C(t, t') = C(t-t') = 1 - \Gamma(t-t') = (\Gamma_0(t-t'))^{\frac{T_0-T}{T_0}}$$

pour $t \gg \tau(T)$ où le temps de relaxation est:

$$\tau(T) = \Gamma_0^{-1} \exp\left(\frac{T_0}{T-T_0}\right)$$

[13] C. A. Angell: Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals – Pure & Appl. Chem., Vol. 63, n°10, pp. 1387-1392, 1991

→ sur la transition vitreuse fondée sur les temps de relaxation et de changements thermodynamiques et les limites imposées par les crises d'entropie de Kauzmann.

[14] H. Solunov: Significance of the intramolecular degrees of freedom on the glass-forming process – Journal of the Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, n°1, feb. 2005, p. 365-368

→ sur l'approche de la transition au niveau intramoléculaire, considérant les entropies de vibration et leur rôle dans l'entropie du liquide.

[15] Silke Prades: Mécanismes de rupture du verre à l'échelle nanométrique – Thèse de doctorat, Univ. Paris VI, spécialité Physico-chimie des matériaux, 20 sept. 2004 – CEA Saclay, Service de Physique et Chimie des surfaces et interfaces

[16] Xavier Orlhae: Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, modélisation de son évolution à long terme – CEA-R-5895, 14 juin 2000 – Direction du cycle du combustible, Département de recherche

en retraitement et en vitrification, Service de confinement des déchets, Site de Marcoule

[17] Andrea Monaco: Etude de la dynamique vibrationnelle des verres – Thèse de doctorat, Univ. Joseph Fourier, 12 déc. 2006 – Laboratoire européen synchrotron radiation facility, Grenoble

[18] G. Adam, J. H. Gibbs: On the temperature dependance of cooperative relaxation properties in glass forming liquids – J. Chem. Phys. 43, 139-146 (1965)
→ *sur la Théorie de Adam & Gibbs justifiant la relation VFT*

[19] Coralie Brun: Des liquides surfondus aux verres, étude des corrélations à et hors équilibre – Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud 11, 28 sept. 2011, Service de physique de l'état condensé du CEA2 de Saclay
→ *sur VFT, crise d'entropie de Kauzmann*

[20] J. Zarzycki: Les verres et l'état vitreux – Masson, 1982

[21] Frédéric Elie: Prisme et arc-en-ciel – site <http://fred.elie.free.fr>, sept. 2007, 19 mars 2011

[22] Frédéric Elie: Chambre noire et photographie – site <http://fred.elie.free.fr>, mai 2004

[23] Charles Kittel: Physique de l'état solide – Dunod, 2007

[24] B. Nghiem: Fracture du verre et hétérogénéités à l'échelle submicronique – Thèse de doctorat, Univ. Paris VI, 1998

[25] Michel Laguës, Annick Lesne: Invariances d'échelle, des changements d'états à la turbulence – Belin, 2008

[26] Frédéric Elie: Changements d'état de l'eau – site <http://fred.elie.free.fr>, nov. 2005

[27] Frédéric Elie: Humidité atmosphérique et précipitations – site <http://fred.elie.free.fr>, juin 2010

[28] Patrick Oswald: Rhéophysique, ou comment coule la matière – Belin, 2005