

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 814.533

N° 1.247.560

Classification internationale : B 64 d — C 03 c



Composition de verre perfectionnée.

Société dite : PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 30 décembre 1959, à 16^h 39^m, à Paris.

Délivré le 24 octobre 1960.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 janvier 1959, sous le n° 784.454, aux noms de MM. James Earle DUNCAN et William Joseph ENGLERT.)

La présente invention se rapporte à un verre qui est utile comme pare-brise dans des avions à réaction à grande vitesse, et elle concerne plus particulièrement un verre destiné à une telle utilisation qui possède un coefficient de dilatation thermique plus faible et un point de contrainte plus élevé que le verre à glaces habituel silico-sodocalcique.

Les avions à réaction se déplacent à des vitesses si élevées que la température de surface des pare-brise peut devenir très élevée, c'est-à-dire qu'elle peut atteindre environ 426 °C ou plus. Il est nécessaire que les pare-brise de ces avions soient faits d'un verre ayant une résistance mécanique élevée, un point de contrainte élevé afin de ne pas perdre la résistance mécanique conférée par la trempe, une résistance élevée aux chocs thermiques et de bonnes propriétés optiques. Le verre silico-sodo-calcique a été utilisé habituellement pour les pare-brise des avions. On confère au pare-brise une sécurité supplémentaire en appliquant sur le verre silico-sodo-calcique une couche d'une matière plastique, afin de produire la structure stratifiée classique du type du « verre de sécurité ». La matière plastique d'une telle structure feuilletée ou stratifiée n'est pas appropriée à l'utilisation dans des avions à réaction, parce que la température du verre pendant la marche devient trop élevée pour que la matière plastique puisse résister. On a alors utilisé un verre à glaces trempé à la place du verre feuilleté pour obtenir une plus grande résistance mécanique. Cependant le verre trempé possède également des limitations, car, si le point de contrainte du verre est trop bas le verre perd sa trempe et, par suite, sa résistance mécanique. En conséquence, la présente invention a pour objet un verre qui possède un point de contrainte relativement élevé, de sorte qu'il ne perd pas sa résistance, quand il est trempé,

pendant qu'il est utilisé comme pare-brise dans un avion à réaction.

Le verre pour pare-brise doit également être capable de résister au choc thermique qui est produit par les variations rapides de la température du verre pendant les périodes de vol de l'avion. Ces différences de température proviennent des changements rapides de la vitesse de l'avion pendant son accélération après le décollage et son ralentissement. Ces différences de température peuvent également se produire pour d'autres raisons, par exemple quand le verre est au contact de l'humidité pendant des averses ou une tempête de neige. Il est par conséquent désirable que le verre présente un coefficient relativement faible de dilatation thermique, de façon à posséder un degré élevé de résistance au choc thermique. Toutefois, on a constaté qu'un coefficient de dilatation extrêmement bas entraîne également des difficultés pour obtenir un degré élevé de résistance mécanique par les procédés habituels de trempe. Par conséquent, l'invention vise également la production d'un verre ayant une résistance mécanique élevée ainsi qu'une résistance élevée aux chocs thermiques.

L'invention vise également la production d'un verre ayant un point de contrainte élevé et une résistance élevée aux chocs thermiques, qui est optiquement limpide et qu'on peut courber, tremper et recouvrir d'un revêtement conducteur de l'électricité dans des dimensions pratiques, en utilisant les procédés habituels.

Conformément à l'invention, on fabrique un verre qui contient, en poids, de 43 à 49 % de SiO₂, de 7 à 12 % de CaO, de 5 à 8 % de MgO, de 19 à 26 % de Al₂O₃, de 4 à 10 % de B₂O₃, de 6 à 12 % de BaO et de 0,1 à 2 % de Na₂O. Des verres de cette composition ont un point de contrainte d'environ 621-704 °C, un point de recuit d'environ 663-747 °C et un point de ramollisse-

ment d'environ 816-927 °C. Ces verres ont un coefficient de dilatation thermique d'environ $4,4$ à $5,6 \times 10^{-6}$ par °C, entre 0 et 300 °C. Les compositions suivantes sont des exemples des verres conformes à la présente invention.

Ingrédients	Compositions		
	1	2	3
	% en poids	% en poids	% en poids
SiO ₂	47,9	45,5	45,2
Al ₂ O ₃	20,9	19,8	25,0
CaO.....	9,2	9,6	9,2
MgO.....	6,5	5,4	6,5
B ₂ O ₃	5,3	8,3	5,2
BaO.....	7,5	10,6	6,2
As ₂ O ₃	1,1	0,7	1,1
Cl.....	1,1	—	1,1
Na ₂ O.....	1,0	0,1	1,0
	100,5	100,0	100,5
Moins l'équivalent d'oxygène.....	— 0,5		— 0,5
	100,0		100,0
Point de contrainte....	663	663	680
Point de recuit.....	704	704	730
Point de ramollissement.	883	892	896
Coefficient de dilatation thermique $\times 10^{-6}$ par °C.....	4,9	4,5	4,9

L'équivalent d'oxygène du chlore est mentionné sur ce tableau pour expliquer le procédé de calcul de la composition du verre. Il est bien entendu que le chlore indiqué pour les compositions du tableau est présent dans les verres sous une forme combinée quelconque et non pas sous forme d'un gaz. On ne sait pas exactement comment le chlore est combiné, mais il est probablement combiné sous forme d'un chlorure, par exemple de NaCl.

Le SiO₂ constitue le principal ingrédient des verres conformes à l'invention. Quand le verre contient plus de 49 % de SiO₂, on rencontre des difficultés pour la fusion, et une teneur inférieure à 43 % de SiO₂ tend à élever la température de dévitrification. La quantité préférée de Al₂O₃ est comprise entre 19 et 26 %. Quand on utilise plus de 26 % de Al₂O₃, il se produit également des difficultés lors de la fusion et une quantité inférieure à 19 % de Al₂O₃ abaisse anormalement le point de contrainte. L'acide borique favorise la fusion du verre; cependant, une quantité dépassant 12 % de B₂O₃ produit une attaque excessive du matériau réfractaire pendant la fusion.

On préfère que les verres conformes à l'invention contiennent moins de 2 % de Na₂O afin de maintenir le coefficient de dilatation thermique entre $4,4$ et $5,6 \times 10^{-6}$ par °C. On peut remplacer une partie du Na₂O par de l'oxyde de potassium et/ou de l'oxyde de lithium. En ce qui concerne la teneur faible en oxyde de métal alcalin, on utilise des oxydes de métaux bivalents, tels que BaO, CaO et MgO en raison de leur action de fondant sur les verres. D'autres oxydes de métaux bivalents, tels que ZnO, SrO et PbO, peuvent également être utilisés à cet effet. On peut encore ajouter des produits d'affinage, tels que le trioxyde d'arsenic, le trioxyde d'antimoine, le chlorure de sodium, le spath fluor et du salignon. La quantité totale des agents d'affinage ne doit pas dépasser environ 3 % du poids de la masse de verre.

On fabrique les verres conformes à l'invention avec les produits habituels comprenant le sable, la dolomie, l'hydrate d'aluminium, le carbonate de baryum, le nitrate de baryum, l'acide borique, le carbonate de soude, le carbonate de potassium et les agents d'affinage. Ces produits sont mélangés à fond dans les proportions nécessaires pour obtenir les verres conformes à l'invention. On peut utiliser des pots ou creusets de tailles diverses et on peut faire varier la température et le temps de fusion selon la quantité à obtenir.

Les températures et les conditions de la fusion, mentionnées ici peuvent être utilisées pour des mises d'environ 5,5 kg de verre dans un creuset d'argile placé dans un four à chauffage réglable au gaz naturel. On chauffe au préalable le creuset vide dans un four dont la température est d'environ 1316 °C. On charge à la cuillère une partie du mélange dans le creuset préchauffé et on augmente graduellement la température du four. Ensuite, on charge le restant du mélange à la cuillère dans le creuset, dans un délai de trois heures et demie à quatre heures, et on pousse lentement la température jusqu'à environ 1482 °C. On maintient cette température de 1482 °C pendant environ deux heures pendant lesquelles les produits constituant le verre fondent, les réactions chimiques s'achèvent et les bulles du verre disparaissent presque entièrement. Pendant les périodes de fusion et de réaction à haute température indiquées ci-dessus, on maintient dans le four une atmosphère neutre ou légèrement oxydante.

Lorsque les bulles ont pratiquement disparu du verre, on abaisse la température du four en trois quarts d'heure environ jusqu'à environ 1290 °C. On retire alors le creuset du four, on verse le verre sur une table métallique et on le lamine pour former une plaque. On place cette plaque dans un four où on la laisse refroidir de 704 °C jusqu'à environ 593 °C à une cadence d'environ 3 °C par minute. Après cela, on laisse refroidir

le verre plus rapidement jusqu'à la température ordinaire. Ensuite, on doucit et on polit le verre brut laminé jusqu'à une épaisseur de 6,25 mm environ, selon les techniques habituelles de doucissage et de polissage du verre à glaces.

Le verre douci et poli est ensuite placé dans un four qu'on a chauffé à environ 843 °C. La température du four s'abaisse quand on en ouvre les portes pour y placer le verre. On maintient le verre pendant trois à quatre minutes dans ce four jusqu'à ce que la température de ce dernier soit remontée à 780 °C. On retire le verre du four et on refroidit rapidement ses surfaces en envoyant un jet d'air à 49 °C et sous une pression de 0,315 kg/cm² contre les surfaces pendant environ trente secondes, au moyen d'un appareil habituel de trempe tel que celui qui est décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 1.960.220, 1.970.730 et 2.131.406 déposés respectivement le 12 juin 1930, le 28 janvier 1932 et le 30 juillet 1932. On peut modifier ces conditions selon la dimension du four et la dimension de la pièce de verre à refroidir. Le verre ainsi fabriqué est appelé dans le commerce « verre trempé » et il présente un degré élevé de résistance mécanique par suite des tensions dues à la compression établies dans la surface du verre.

Les propriétés du verre n° 1 conforme à la présente invention, comparativement à celles d'un verre à glaces silico-sodo-calcique du commerce, sont les suivantes :

Propriétés	Verre n° 1	Verres à glaces silico-sodo-calcique
Point de contrainte, °C.	663	521
Point de recuit, °C.	704	560
Point de ramollissement, °C.	883	730
Coefficient de dilatation linéaire entre 0 et 300 °C.	$4,9 \times 10^{-6}$ par °C	$8,8 \times 10^{-6}$ par °C

On définit le « point de contrainte » comme étant la température du verre à laquelle la tension interne se trouve sensiblement dissipée en l'espace de quatre heures. On détermine ce point conformément à la norme américaine ASTM C336-54T. Le point de recuit est la température du verre à laquelle la tension interne est sensiblement dissipée en l'espace de quinze minutes. On détermine ce point conformément à la norme américaine ASTM C336-54T. Le point de ramollissement est la température à laquelle une fibre de verre uniforme, ayant un diamètre de 0,55 à 0,75 mm et une longueur de 23,5 cm. s'allonge sous son propre poids à raison de 1 mm par minute quand on chauffe les 10 cm supérieurs de sa longueur dans

un four spécial à une cadence d'environ 5 °C par minute. On détermine ce point selon la norme américaine ASTM C338-57.

Sur le tableau ci-après, on indique les résistances du verre conforme à l'invention, comparativement aux résistances d'un verre à glaces habituel silico-sodo-calcique, ces deux verres étant comparés à l'état recuit et à l'état complètement trempé. Tous les échantillons ont une épaisseur de 6,25 mm.

Verre	Charge de rupture à la traction kg/cm ²
Verre à glaces silico-sodo-calcique recuit.	770
Verre n° 1 recuit.	1 000
Verre à glaces silico-sodo-calcique entièrement trempé.	2 170
Verre n° 1 entièrement trempé.	2 583

On effectue des essais pour comparer la perte de la trempe quand le verre de la présente invention et le verre à glaces ordinaire silico-sodo-calcique sont soumis à des températures de travail différentes pendant des temps d'une durée variable. La valeur obtenue dans ces essais correspond au temps nécessaire pour produire une réduction de 25 % de la trempe initiale. Les résultats sont les suivants :

Temps nécessaire pour une réduction de 25 % de la trempe initiale	Température d'exposition	
	Verre n° 1	Verre à glaces silico-sodo-calcique ordinaire
	°C	°C
5 mn.	605	482
1 h.	532	410
25 h.	482	343
500 h.	440 ⁽¹⁾	310
1 000 h.	432 ⁽¹⁾	402

⁽¹⁾ Valeurs obtenues par extrapolation.

On traite en outre le verre conforme à l'invention pour déterminer sa résistance aux chocs thermiques. L'essai consiste à mesurer l'abaissement de température nécessaire pour produire la rupture d'un échantillon de 5 × 5 × 0,65 cm. A cet effet, on chauffe l'échantillon à une certaine température, puis on le plonge immédiatement dans de l'eau maintenue approximativement à la température ordinaire.

[1.247.560]

— 4 —

*Valeurs moyennes
de la différence de température en °C*

Nature du traitement pour la trempe	Verre n° 1	Verre à glaces silico-sodo- calcique
Recuit, °C.....	138	94
Trempe complète, °C.....	330	300

Les verres conformes à l'invention peuvent être bombés à l'aide des techniques habituelles de bombage du verre plat. De même, on peut tremper ces verres à l'aide de techniques de trempe habituelles. Les techniques habituelles permettent de tremper les verres conformes à l'invention à un degré plus élevé que le verre ordinaire silico-sodo-calcique du commerce. Cela représente un résultat inespéré du fait que les verres conformes à l'invention ont un coefficient de dilatation plus bas et une température de ramollissement plus élevée que les verres à glaces silico-sodo-calciques ordinaires. De plus, les verres conformes à l'invention sont particulièrement aptes à recevoir des revêtements à l'oxyde d'étain transparents et conducteurs de l'électricité, comme ceux qui sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n^{os} 2.614.944

et 2.648.754 déposés respectivement le 22 juillet 1947 et le 22 juillet 1947. Le coefficient de dilatation des verres conformes à l'invention les rend particulièrement aptes à recevoir ces revêtements, car le coefficient de dilatation des revêtements eux-mêmes est d'environ $5-6 \times 10^{-6}$ °C.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Le produit industriel nouveau que constitue un verre silico-sodo-calcique ayant un faible coefficient de dilatation thermique et un point de contrainte élevé, ce verre étant caractérisé par le fait qu'il est formé essentiellement par les ingrédients suivants, en pourcentages en poids : 43 à 49 % de SiO_2 , 7 à 12 % de CaO , 5 à 8 % de MgO , 19 à 26 % de Al_2O_3 , 4 à 10 % de B_2O_3 , 6 à 12 % de BaO et 0,1 à 2 % de Na_2O ;

B. Le produit industriel nouveau que constitue un pare-brise fabriqué avec le verre visé sous A, de préférence à l'état trempé, et utilisé dans des avions à réaction.

Société dite :

PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY

Par procuration :

D.-A. CASALONGA