

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 812.950

N° 1.242.292

Classification internationale :

C 04 b

**Procédé de fabrication d'un corps céramique semi-cristallin.**

Société dite : CORNING GLASS WORKS résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 14 décembre 1959, à 13<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré le 16 août 1960.

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 décembre 1958,  
au nom de M. Stanley D. STOOKEY.)*

La présente invention concerne la fabrication de corps céramiques semi-cristallins par la cristallisation contrôlée obtenue par traitement thermique de corps en verre et a, pour objet, un procédé perfectionné de traitement thermique ne dépendant pas de la présence dans le verre d'un agent produisant la nucléation ou la cristallisation.

Un autre objet de l'invention est de produire, par ce procédé perfectionné, des corps semi-cristallins ayant de hautes teneurs en silice et des coefficients de dilatation thermique exceptionnellement élevés.

Les corps semi-cristallins obtenus par ce nouveau procédé ont des coefficients de dilatation thermique dépassant  $175 \times 10^{-7}$  par degré centigrade entre 0° et 300° et, si on le désire, ont une surface vitreuse se formant elle-même pendant que le corps est à une température élevée, ayant un coefficient de dilatation nettement plus faible, grâce à quoi la tension superficielle de compression résultante donne à la température ordinaire un corps ayant un coefficient de rupture élevé. Ces corps conviennent particulièrement pour la vaisselle en raison de leur résistance élevée et de leurs surfaces vitreuses lisses qui ne sont pas rayées d'une façon gênante par le contact des couteaux utilisés pour découper les aliments. Ils sont également utiles quand ils sont employés en liaison avec des métaux ou alliages à forte dilatation tels que l'aluminium, le cuivre, le laiton et similaire.

D'une façon générale, le nouveau procédé comprend le traitement thermique d'un corps en verre constitué de 85-92 %  $\text{SiO}_2$ , 6,5-15 %  $\text{Na}_2\text{O}$  et/ou  $\text{K}_2\text{O}$ , 0-8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 0-5 % F, la teneur totale en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  s'élevant à 92 % au minimum. Ce traitement thermique comporte le chauffage du corps entre 650 et 1 250 °C jusqu'à ce que son coefficient linéaire de dilatation thermique ait atteint  $175 \times 10^{-7}$  par degré centigrade entre 0 et 300 °C.

L'invention repose sur la découverte faite par

la demanderesse que, lorsque les compositions définies précédemment sont traitées thermiquement suivant les indications ci-dessus, il se forme de la cristobalite cristalline fine et/ou de la tridymite sous forme d'une dispersion uniforme dans une matrice du verre résiduel. En général, la cristobalite est la phase cristalline principale si la température du traitement thermique n'excède pas 900 °C environ pendant un temps appréciable quelconque et la tridymite est la phase cristalline principale si la température est d'environ 900 °C et plus pendant un temps appréciable. Si la température du traitement thermique est maintenue à une valeur excédant nettement 900 °C suffisamment longtemps, disons deux heures au moins, la phase cristalline principale sera pratiquement de la tridymite seule, toute la phase cristalline principale ayant été transformée dans ces conditions, en tridymite. Les coefficients de dilatation de ces deux formes cristallines de silice sont assez élevés, ceux de la cristobalite étant plus élevés que ceux de la tridymite. Quand c'est la cristobalite qui est la phase cristalline principale, le coefficient de dilatation du corps semi-cristallin est supérieur à  $300 \times 10^{-7}$  par degré centigrade et quand la phase cristalline est de la tridymite, le coefficient de dilatation varie entre  $175 \times 10^{-7}$  et  $280 \times 10^{-7}$  par degré centigrade entre 0 et 300 °C.

Quand le fluor existe dans la composition, il forme des cristaux de NaF et/ou KF à des températures inférieures à environ 900 °C. Une telle cristallisation se produit quand le verre est tout d'abord refroidi avant que la phase principale ait été formée par le traitement thermique subséquent. Ces cristaux apparaissent généralement dans le verre sous forme d'une légère opalescence et, après la cristallisation ultérieure de la phase principale, ils constituent une phase mineure dans le corps semi-cristallin. Il n'y a aucune preuve que cette phase mineure ait une influence quelconque sur l'amorçage de la cristallisation.

Le fluor qui est généralement introduit dans la charge sous la forme d'un composé de métal alcalin a comme fonction d'amorcer la fusion de la composition et d'aider à la production d'un corps semi-cristallin avec une surface vitreuse se formant automatiquement, dont les avantages ont été cités ci-avant. Une telle autovitrification se produit automatiquement quand le corps est chauffé à une température nettement supérieure à 900 °C. Il est admis que le fluorure de métal alcalin qui s'est cristallisé aux plus faibles températures dans tout le corps, se redissout dans la matrice vitreuse aux températures dépassant 900 °C et qu'une telle action dans la surface du corps forme à l'extérieur de ce

corps une glaçure ayant un coefficient de dilatation plus faible que celui du reste du corps et submergeant effectivement la ou les phases cristallines en dessous de cette glaçure. Si on le désire, le même résultat peut être obtenu indépendamment de la présence ou de l'absence de fluor en appliquant à la surface du corps par un procédé d'émaillage connu, une composition vitreuse ayant un coefficient de dilatation plus faible, dans la proportion convenable, que celui du corps.

Des compositions comprises dans les limites indiquées ci-dessus pouvant être utilisées dans la présente invention sont indiquées au tableau I :

TABLEAU I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sable. ....	435	990	1 004	1 030	1 030	1 050	514	525	538	514	525	538	519
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	16	52	50	—	100	148	139	118	98	55	35	14	—
NaNO <sub>3</sub> .....	14	—	—	—	62	26	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	—
NaF .....	45	—	132	132	—	—	—	—	—	66	66	66	—
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> .....	—	132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20	48	24	24	—	25	—	—	—	—	—	—	—
Dolomie .....	—	—	—	—	—	37	—	—	—	—	—	—	—
KF .....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO <sub>3</sub> .....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—	—	—	—	4,8	—	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6

En vue d'obtenir des verres homogènes, les charges sont fondues à 1 400 °C ou plus pendant 4 heures au moins en pots, en creusets ou en bassins, suivant l'importance de la fusion. La charge contiendra, de préférence, un agent d'oxydation tel que NaNO<sub>3</sub> et KNO<sub>3</sub> et, si on le désire, on ajoutera également un agent d'affinage tel que As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La quantité d'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restant dans le verre n'a pratiquement pas d'influence sur ses caractéristiques fondamentales et, du fait que la quantité restante est négligeable, elle n'est pas mentionnée dans ce qui suit.

Les compositions exactes des verres contenant du fluor ne peuvent pas être calculées avec précision sur la base oxyde habituelle à partir de leurs charges parce qu'une quantité notable de fluor est

perdue par volatilisation pendant la fusion. Le pourcentage exact de fluor restant dans le verre peut être déterminé par analyse mais elle est ordinairement indiquée séparément de la composition oxyde. Les analyses des verres sodo-alumineux siliceux contenant du fluor montrent que 70 % environ du fluor restant dans le verre.

Les charges données précédemment, donnent après fusion les compositions de verre du tableau II calculées en pour-cent en poids sur la base oxyde, la quantité convenable de fluor étant indiquée séparément, pour plus de facilité comme étant égale à 70 % de la quantité totale, comme dit ci-dessus. La précision de ce procédé est suffisante pour définir les compositions qui conviennent dans le cas présent.

TABLEAU II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub> .....	86,5	85,5	87	89,5	92,5	87	85,5	87,5	89,5	85,5	87,5	89,5	86,5
Na <sub>2</sub> O .....	9,5	7,5	11	8,5	7,5	8	14,5	12,5	10,5	14,5	12,5	10,05	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4,0	7,0	2	2,0	—	2	—	—	—	—	—	—	—
CaO.MgO .....	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O .....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,5
F .....	2,8	4,3	3,6	3,6	—	—	—	—	—	3,5	3,5	3,5	3,5

Les limites données ci-dessus pour les constituants des verres convenant pour la présente invention sont des limites impératives pour les raisons suivantes : un excédent de  $\text{SiO}_2$  sur la quantité indiquée ou un manque d'oxyde de métal alcalin rendent le verre trop visqueux pour sa fusion aux températures compatibles avec les réfractaires que l'on peut actuellement obtenir. D'autre part, des compositions contenant moins de  $\text{SiO}_2$  ou un excédent d'oxyde de métal alcalin donnent des verres qui ne cristallisent pas quand ils sont soumis au traitement thermique décrit. Bien que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne soit pas un constituant essentiel il a un effet bénéfique en ce qu'il augmente la stabilité chimique des verres et des produits semi-cristallins. Des compositions contenant 1,5 % mais pas plus de 8 % environ de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doivent donc être préférées. Plus de 8 % environ de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gênent la cristallisation satisfaisante du verre.

Le tableau III donne les coefficients de dilatation par degré centigrade entre 0° et 300 °C en unités entières (coefficient de dilatation  $\times 10^7$ ) et les densités des verres du tableau II ainsi que les coefficients de dilatation, les densités, les coefficients de rupture (en  $\text{kg/cm}^2$ ) et la phase cristalline principale de leurs produits semi-cristallins correspondant ainsi que les traitements thermiques utilisés pour la conversion des verres.

Le coefficient de rupture est mesuré en supportant des barreaux individuels de produit semi-

cristallin d'environ 6,35 mm (1/4 de pouce) de diamètre et de 101,6 mm environ (4 pouces) de long, sur deux couteaux séparés l'un de l'autre de 89 mm environ (3 1/2 pouces) et en chargeant ces barreaux, sur deux couteaux dont les arêtes sont tournées vers le bas séparés d'environ 19 mm (3/4 de pouce) l'un de l'autre et placés entre les deux couteaux supports jusqu'à la rupture du barreau. Afin de rendre les résultats plus comparables, les barreaux sont tout d'abord meulés par passage au tonneau pendant 15 minutes avec du carbure de silicium grain 30. Ordinairement, cinq barreaux au moins sont ainsi essayés pour fournir la valeur moyenne qui est calculée en kilogrammes par centimètre carré. Les barreaux en verre meulés ont généralement, quand ils sont essayés de la façon ci-dessus, un coefficient de rupture variant d'environ 351,5 à 421,8  $\text{kg/cm}^2$  (5 000 à 6 000 psi).

En raison du temps passé dans la détermination des caractéristiques mécaniques des verres et des produits semi-cristallins, un certain nombre de caractéristiques n'ont pas été mesurées mais lorsque les caractéristiques mécaniques ont été mesurées ces caractéristiques sont données. Toutefois, même dans les cas où ces caractéristiques ne sont pas données, les exemples représentent des compositions réelles qui ont été mélangées, fondues en verre et traitées suivant le procédé de la présente demande et les produits résultants avaient les caractéristiques des céramiques recherchées.

TABLEAU III

Verre			Chauffage				Céramique			
N°	dilat. $\times 10^7$	densité	°C	h	°C	h	dilat. $\times 10^7$	densité	kg/cm <sup>2</sup> environ	phase
1	50	—	720	1	820	1	—	—	1 539,570	trid.
			950	2	1 150	5				
2	—	—	820	1	950	1	—	—	2 219,370	Idem.
			1 150	5	—	—				
3	56	—	720	2	975	4	236	—	1 275,945	Idem.
3	56	—	720	2	840	5	306	—	739,556	crist.
4	37	2,2694	680	8	—	—	> 316	2,3489	822,510	Idem.
4	37	2,2694	720	5	—	—	> 316	2,3477	796,500	Idem.
4	37	2,2694	720	2	—	—	> 316	2,3471	752,210	Idem.
4	37	2,2694	720	2	890	1	> 316	2,3403	1 247,120	Idem.
4	37	2,2694	720	2	975	4	267	—	1 406	trid.
5	41	—	720	3	900	10	261	2,3123	—	Idem.
6	48	2,2970	960	2	1 150	4	218	2,3221	885,780	Idem.
7	76	2,344	720	2	900	8	177	2,367	699,500	Idem.
8	66	2,323	720	2	900	8	191	2,352	712,840	Idem.
9	56	2,308	720	2	900	8	209	2,347	797,905	Idem.
10	66	2,319	720	2	900	8	218	2,334	1 609,870	Idem.
11	58	2,312	720	2	900	8	223	2,326	1 425,685	Idem.
12	—	—	720	2	900	8	244	2,299	998,963	Idem.
13	43	2,282	720	2	900	8	224	2,294	1 039,034	Idem.

Des chiffres du tableau III et, particulièrement de ceux de la composition n° 4, on peut voir que, quand la température du traitement thermique n'excède pas sensiblement 900 °C pendant un certain temps, le coefficient de dilatation du produit semi-cristallin dépasse  $300 \times 10^{-7}$  par degré centigrade et la principale phase cristalline est de la cristobalite, mais quand le traitement thermique dépasse nettement 900 °C pendant un temps substantiel, le coefficient de dilatation du produit semi-cristallin est situé entre  $175 \times 10^{-7}$  et  $280 \times 10^{-7}$  par degré centigrade et la phase cristalline principale est la tridymite.

Une part du coefficient de dilatation thermique important du produit semi-cristallin traité en dessous de 900 °C est due à l'inversion de la cristobalite qui se produit au voisinage de 200-275 °C et est accompagnée d'une diminution brusque de la densité. Un changement similaire mais beaucoup plus faible de la densité est dû à l'inversion de la tridymite qui se produit au voisinage de 117-163 °C. De telles inversions provoquent quelquefois la rupture de corps contenant une grande proportion de cristobalite et/ou de tridymite cristallines grossières. Les corps semi-cristallins conformes à l'invention ont une structure cristalline uniforme et extrêmement fine et sont capables de supporter de telles dilatations ou contractions brusques.

## RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de production d'un corps céramique semi-cristallin ayant un coefficient de dilatation thermique élevé qui comprend le traitement thermique d'un corps en verre contenant, en poids, 85-92 %  $\text{SiO}_2$ , un total de 6,5-15 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0-8 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 0-5 % F, le total en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  s'élevant au moins à 92 %, en chauffant ce corps entre 650 et 1 250 °C jusqu'à ce que son coefficient de dilatation thermique linéaire mesuré entre 0 et 300 °C soit porté à plus de  $175 \times 10^{-7}$  par degré centigrade;

2° Le procédé suivant 1° où le corps de verre est chauffé entre 650 et environ 900 °C jusqu'à ce que son coefficient de dilatation dépasse  $300 \times 10^{-7}$  par degré centigrade;

3° Le procédé suivant 1° où le corps de verre est chauffé au-dessus de 900 °C jusqu'à ce que son coefficient de dilatation soit situé entre  $175 \times 10^{-7}$  et  $280 \times 10^{-7}$  par degré centigrade;

4° Le procédé suivant 3° où le verre contient de 2-5 % F;

5° Le produit manufacturé obtenu d'après le procédé de 1°-4°.

Société dite : CORNING GLASS WORKS

Par procuration :  
Robert TOUVAY