

Compositions verrières

L'évolution de la composition des verres industriels : perspective historique / The evolution of the composition of industrial glasses : a historical perspective

Par James L. BARTON

Anciennement Directeur Technique de Saint-Gobain Recherche

1. Rappel de l'importance économique du verre sodocalcique

Puisque la plus grande partie du verre sodocalcique produite dans le monde prend la forme d'emballages ou de verre plat, on peut obtenir une idée de l'importance de cette composition à partir des statistiques concernant ces deux produits. Le tableau 1 montre que les emballages et le verre plat constituent plus que

	Monde	Europe	France
Verre Total	100	29.2	5.4
Verre d'emballage	50	17.5 (60%)	3.6 (70%)
Verre plat	32	7.6 (26%)	0.79 (15%)

80 % de tout le verre produit dans le monde. Elle montre aussi que le poids total des bouteilles dépasse considérablement celui des vitrages. En Europe la part du verre d'emballage plus élevée que la moyenne mondiale reflète le plus grand effort de recyclage. La raison pour la prédominance de cette composition est, bien sûr, qu'elle assure les propriétés requises à un coût globalement le plus faible. (Le coût des matières premières est dans la fourchette 300 à 400 FF par tonne de verre. La carbonate de sodium seule compte pour environ 60% de cette somme.)

2. Origine physico-chimique du verre sodocalcique

La composition trouve son origine dans la "vallée eutectique" du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ (figure 1). Dans cette vallée, on voit une composition qui n'est pas loin de celle d'un verre industriel typique :

74 % SiO_2 12 % CaO 14 % Na_2O

La viscosité de cette composition serait de 100 poises à 1426 °C, ce qui donne une idée de la température nécessaire pour le fondre, 1000 poises à 1172 °C et 10 000 poises à 1009 °C (qui est approximativement la température du liquidus).

Le diagramme de phase montre que la "vallée eutectique" s'étend d'un eutectique binaire dans le système $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ à un autre dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Ce que ce diagramme ne montre pas, bien sûr, c'est la solubilité des deux silicates de soude et de chaux. Nous savons que les silicates de sodium sont quelque peu soluble mais, pendant longtemps l'effet de cette solubilité ne s'est pas fait remarquer. C'est la nature même qui a fait que, dans les matières premières choisies par nos ancêtres, se trouvait de quoi rendre le verre à base de silicate de soude suffisamment insoluble

et résistant à l'eau pour être utilisable.

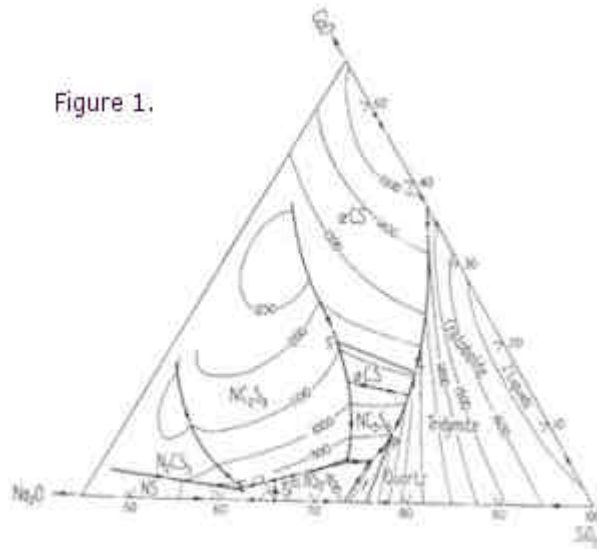


figure 1. Diagramme de phase du système SiO₂-CaO-Na₂O dans lequel on voit une "vallée eutectique" qui suit les compositions à plus ou moins 6% SiO₂

Les graphiques de la figure 2 montrent les effets de l'augmentation de la teneur en Na₂O des compositions de la vallée eutectique. Les compositions sont indiquées sur le graphique du bas (on y voit par exemple que 12%CaO correspond bien à 14 %Na₂O). Dans la vallée, le taux de silice ne varie pas énormément, il reste entre 73 et 74%. Ainsi pour obtenir du verre qui fond facilement, on n'a pas forcément besoin de s'éloigner beaucoup des 73-74 % de silice.

Considérant l'effet de Na₂O on voit que lorsqu'on remplace CaO par Na₂O, la viscosité diminue. Mais, ce qui est plus important c'est que la température du liquidus chute énormément. Les deux effets de Na₂O sont donc :

- une forte diminution de la température de liquidus, ce qui rend la fusion de plus en plus facile,
- une forte augmentation de la viscosité à la température du liquidus, ce qui le formage plus facile (on ne peut pas former des verres industriellement s'ils sont trop fluides. On ne peut donc pas employer des verres à très forte teneur en chaux).

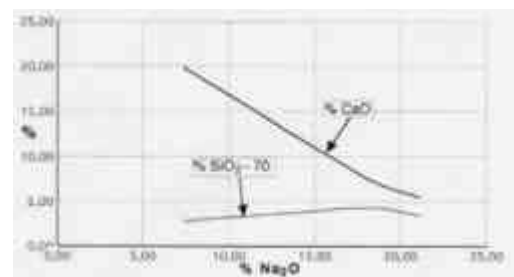
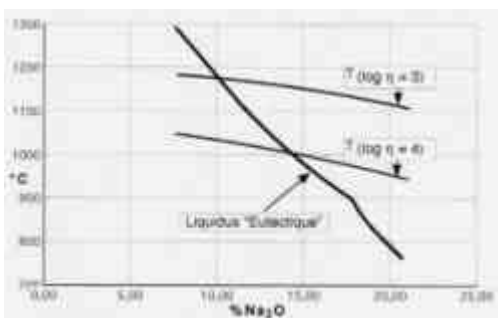


Figure 2. A gauche : Les viscosités et les températures de liquidus des compositions de la "vallée eutectique".

A droite : Les compositions de la "vallée eutectique".

3. Histoire du verre de 3000 avant J.C. à 1882

(La date précise de 1882 est celle de l'arrivée d'Otto Schott à Iéna et du début de

sa collaboration avec Zeiss et Abbe (1). Elle correspond au début des travaux systématiques sur les compositions des verres avec tous les oxydes accessibles à l'époque, principalement dans le but de faire des verres d'optique.)

3.1. Les premiers verres

Il est très probable que les premiers verres étaient des glaçures formés sur des objets céramiques. Les glaçures étaient parfois assez épaisses et de différentes couleurs.

Toutefois, la légende persiste selon laquelle des marchands phéniciens auraient trouvé le verre accidentellement en utilisant des blocs de carbonate de soude naturel (appelés "natron" ou "nitre") de leur cargaison, pour soutenir une marmite sur le sable au bord du fleuve Bélus (comme le montre une image d'Épinal



figure 3

reproduite à la figure 3).

3.2. La recherche du verre blanc

Cette recherche a eu une grande influence sur l'histoire du verre sodocalcique. Les anciens maîtrisaient assez bien la coloration du verre avec les connaissances qu'ils avaient déjà sur les glaçures, mais, quand on a commencé à faire des objets en verre, on cherchait la transparence.

3.2.1. L'emploi de cendres

On savait depuis le moyen âge que certaines cendres, notamment les cendres de hêtre ou de fougère, éclaircissent les verres fabriqués avec des produits naturels. Nous savons maintenant que leur action était due au bioxyde de manganèse qu'ils contiennent qui tend à transformer l'oxyde ferreux en oxyde ferrique qui est beaucoup moins colorant.

3.2.2. L'invention du "cristallo"

Après la décoloration, une deuxième invention est celle du "cristallo" par Angelo Barovier (vers 1450) à Murano (2). Il a eu l'idée de purifier les cendres en les traitant avec de l'eau chaude et en cristallisant la solution obtenue. Cette technique de recristallisation permettait de débarrasser la soude des impuretés insolubles. Mais ce qui reste encore un peu mystérieux, c'est comment il a retenu environ 5 % de chaux dans ces compositions du verre. Il savait vraisemblablement que, si on n'utilisait que les sels issus du traitement par l'eau chaude, le verre ne résistait pas à l'humidité. Nous ne savons pas exactement s'il ne traitait qu'une partie des matières premières ou s'il introduisait la chaux autrement.

Les analyses des verres de Venise montrent que la teneur en Fe_2O_3 n'est pas négligeable (~ 0,25 %) avec autant de MnO (~ 0,3 %). On peut donc dire que si le "cristallo" doit un peu de sa blancheur au traitement des cendres, il la doit aussi à une bonne dose de décoloration par le manganèse qui, à l'époque, était déjà ajouté sous forme du minéral qu'on trouve dans le Piémont. D'autre part, le verre était très mince.

3.2.3. Le "cristal de Bohême"

C'est apparemment en Bohême au 17^e siècle que l'on a introduit la chaux pour la première fois de manière intentionnelle dans le verre (3). Cette addition de chaux, qui permettait de remplacer complètement les cendres par le "sel", éliminait beaucoup plus complètement les impuretés et donnait un verre fondamentalement plus blanc. Cette pratique s'est étendue lentement. Elle est arrivée en France au milieu du 18^e siècle. Jusqu'alors, à Saint-Gobain par exemple, on faisait le verre à glace avec seulement du sable et des cendres (qu'on appelait à l'époque la "fritte"). C'est vers 1750 qu'on y a remplacé les frites par le sel, et, suivant l'exemple des

verriers allemands, en ajoutant aussi de la chaux.

3.2.4. Le cristal au plomb

C'est au 17^e siècle que l'anglais Ravenscroft, un négociant en verre, en tentant de reproduire le cristal de Venise a rencontré le problème d'une résistance à l'humidité insuffisante. Par expérimentation il a découvert l'effet stabilisant d'ajouts d'oxyde de plomb et a inventé ainsi le cristal au plomb pour lequel on lui a accordé un brevet en 1675 et qui est devenu mondialement célèbre.

3.2.5. Verre à bas taux d'alcalin

Le porteur d'alcalin a été toujours, pour le verre sodocalcique ordinaire, la matière première la plus chère. Avant l'événement des machines pour la fabrication des bouteilles, on employait parfois des mélanges vitrifiables économiques riches en chaux et pauvres en alcalin (aussi bas que 5%Na₂O)(5). Il a dû être possible de cueillir les paraisons à partir de fontes très fluides en effectuant le refroidissement, nécessaire pour la prise de viscosité, au bout de la canne de soufflage évitant ainsi la cristallisation .

3.3. Les acquis

Pour récapituler les acquis de la période qui se termine vers 1882, on trouve successivement :

- le verre lui-même,
- les verres de couleur (on a su faire du verre de couleur avant le verre blanc),
- décoloration (par l'oxyde de manganèse),
- l'invention à Venise des premiers miroirs par usinage, polissage et argenterie,
- purification des cendres (et le "cristallo" de Barovier),
- les ajouts de chaux (Bohème),
- le cristal au plomb,
- les premiers objectifs achromatiques (18^e siècle) obtenus par la combinaison d'une lentille convergente en verre sodocalcique ("crown") et une lentille divergente en cristal au plomb ("flint").- les compositions de verre à bouteille économiques .

4. L'histoire moderne

Le verre sodocalcique convient pour le vitrage ordinaire ou pour les bouteilles, mais pour d'autres applications, on a dû chercher à modifier la composition ou inventer d'autres verres entièrement nouveaux. Dans les paragraphes qui suivent nous évoquons quelques unes de ces compositions les plus importantes.

4.1. Adaptation des compositions au formage mécanique

Le problème général est, pour éviter toute dévitrification, de disposer dans le feeder de verre ayant la viscosité nécessaire pour le début du formage à une température nettement supérieure à celle du liquidus.

En bouteillerie, on a dû abandonner les verres à faible taux de soude pour venir à des teneurs proches de celles utilisées maintenant (environ 13-14%).

Dans le verre à vitre, le problème était encore plus délicat car la viscosité au pied d'une feuille de verre en étirage vertical est encore plus élevée que celle nécessaire pour faire des bouteilles. On a employé en fait deux méthodes pour réduire la température du liquidus :

- l'augmentation du taux de Na₂O jusqu'à 18 % (notamment dans le procédé Fourcault)
- l'introduction d'environ 4%MgO (à la place de CaO) .

L'emploi de la dolomie a été adopté pour la coulée continue du verre plat et de la

glace. Ce taux de MgO est encore utilisé dans le verre flotté. Il l'était aussi pour la production automatique de verre creux mais de nos jours on peut revenir aux compositions sans MgO en fonction des critères économiques propres à chaque verrerie.

La laine de verre actuelle a présenté des problèmes de formage dans le sens qu'elle devait être obtenue par centrifugation à grande vitesse dans des appareils en alliages Ni-Cr qui ne supportent pas de température supérieure à 1100 °C. Ceci implique une fluidification du verre tout en gardant une bonne durabilité. Cette double condition est satisfaite en gardant un taux d'alcalins élevé et en ajoutant conjointement du bore et de l'alumine.

4.2. Optique

Les grandes contributions d'Otto Schott dans ce domaine concernent les verres "flint" et "crown" destinés à la perfection de systèmes optiques (L'appellation flint vient de l'emploi de cette matière (silex) comme source de silice dans les premiers verres au plomb. Crown, est le nom de la technique utilisée en Angleterre pour la production du verre plat.)

En ce qui concerne l'optique moderne, une invention clé, datant de 1934, est celle de J. Franklin Hyde de Corning (6). Il s'agit de la production de la silice "synthétique" par la pyrolyse de SiCl_4 dans une flamme. Le produit initial est une "suie" qui se transforme en silice pur, massive et transparente par frittage à une température relativement faible (aussi basse que 1200°C). On peut doper la suie avec TiO_2 , afin d'obtenir un verre à dilatation nulle. Ce dernier est utilisé en particulier pour faire des miroirs de télescope et des systèmes d'optique UV pour imprimer les microcircuits les plus fins sur silicium.

4.3. Chimie

Les travaux de Schott ont permis d'observer que les borosilicates pouvaient être très inertes chimiquement et également résister au choc thermique puisqu'on pouvait diminuer fortement le coefficient de dilatation thermique. Il a pu ainsi produire du verre pour des appareils de laboratoire et pour les lampes d'éclairage par gaz (1).

Les deux applications de résistance au choc thermique et de résistance aux alcalis ont été reprises à Corning où on connaissait les travaux de Schott vraisemblablement grâce à Eugene Sullivan, le premier directeur de recherche de Corning. (En effet, ce dernier avait, en 1899, obtenu son doctorat en chimie analytique à l'université de Leipzig à quelque 50 kilomètres seulement de Iéna.)

4.4. Pharmacie

L'objectif est d'éviter que le contenu des emballages pharmaceutiques soit contaminé par le verre. Déalcalisation de la surface interne de verres sodocalciques, par traitement avec des vapeurs acides, suffit pour bien des besoins mais pour d'autres on fait appel à un verre "neutre" spécial. Typiquement ce verre est un borosilicate alumineux avec un teneur en alcalin assez faible. Récemment pour répondre aux préoccupations nouvelles, on a réduit le teneur en alumine.

4.5. Transport

Autour du début du vingtième siècle les chemins de fer aux États Unis ont connu des accidents dus aux défaillances des verres des lanternes de signalisation sous la pluie ou la neige.

Pour répondre à ce problème les ingénieurs de Corning ont développé un verre de borosilicate résistant au choc thermique qui est l'ancêtre du verre Pyrex (1).

Dans l'automobile, les premiers accidents avec les pare-brise en verre à glace ont provoqué des blessures très graves. Ce problème a été atténué grâce à deux inventions françaises (Bien qu'elles ne concernent pas la composition verrière, on

peut les mentionner en passant en raison de leur importance qui a largement débordée le domaine de l'automobile). Il s'agit du verre feuilleté ("Triplex") et des verres trempés thermiquement.

Par ailleurs, un problème plus bénin est celui de l'échauffement par le soleil à l'intérieur des voitures modernes. Ce désagrément a donné lieu au développement de verres spéciaux pour l'automobile absorbant les IR, grâce à une teneur en fer ferreux aussi élevée que possible en tenant compte de la transparence visible obligatoire.

Les pare-brise pour l'aéronautique peuvent être remarquable du point de vue de la composition des verres. Les feuilletés multiples permettent de résoudre le problème de résistance en cas d'une collision avec un oiseau. Mais pour alléger ces assemblages, on emploie souvent au moins une feuille de verre trempé chimiquement. On a ainsi inventé des verres spéciaux riches en alumine. L'alumine a pour effet d'augmenter la mobilité des ions et de ralentir la relaxation des contraintes pendant l'échange d'ions.

En ce qui concerne l'espace, une des premières applications de la technique inventée par J. Franklin Hyde, a été de fournir les hublots en silice pour la navette spatiale.

4.6. Architecture

Nous n'aborderons pas ici les vitrages à couches minces. Le sujet est trop vaste et le substrat est toujours un verre sodocalcique. Par contre, nous pouvons mentionner un verre intéressant, le "Cemfil" introduit au début des années 70 par Pilkington, pour la fabrication de pièces moulées en composite ciment - fibre de verre pour la décoration de façades. La résistance à la corrosion par le ciment est obtenue grâce à une teneur en ZrO_2 d'environ 17%.

4.7. Electrotechnique

4.7.1. Isolateurs haute tension

L'intérêt à utiliser du verre dans les isolateurs haute tension est la possibilité de les tremper et obtenir une grande résistance mécanique. Le verre sodocalcique ordinaire étant un peu trop conducteur, on exploite l'effet alcalin mixte pour augmenter fortement la résistivité électrique en remplaçant la moitié de la soude par de la potasse.

4.7.2. Verres à faible perte diélectrique

Dans les années trente on a cherché à développer un verre à très faible conductivité électrique en réponse au besoin d'un textile isolant et résistant à la chaleur dans les machines électriques (générateurs, moteurs, transformateurs). On a dû abandonner complètement le verre sodocalcique et à sa place on a exploité un eutectique dans le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO$. En ajoutant environ 7% B_2O_3 , on obtient un verre pouvant être élaboré dans un four relativement classique, ayant la résistivité voulue. Ce verre s'appelle le verre É (électrique). Au début de la guerre on s'est aperçu en fabriquant des radômes que ce verre textile pouvait renforcer très efficacement les résines. Comme on sait, cette application s'est énormément développée par la suite et de tels composites sont encore très employés pour les bateaux de plaisance par exemple.

4.7.3. Autres applications

Beaucoup d'autres verres ont été développés (7): verres de scellement, verres pour lampes à décharge devant résister aux vapeurs de Na ou Hg. La silice de la lampe halogène est bien connue.

4.8. Électronique, électro-optique

4.8.1. Tubes cathodiques

Les hautes tensions à l'intérieur des tubes cathodiques produisant des rayons X. On a donc employé des verres à assez forte teneur en oxyde de plomb pour empêcher la transmission de rayonnement nuisible vers l'extérieur. Ensuite, pour les téléviseurs couleur, on a dû remplacer le plomb par Ba et/ou Sr dans le verre de la face avant (à cause d'une jaunissement qui se produit dans le verre au plomb).

4.8.2. Fibres optiques

Dans la course aux fibres optiques à faible atténuation pour télécommunication, Corning, en 1970, a fait la percée décisive en produisant les premières fibres en silice dopée, par CVD. Il s'agissait donc d'une nouvelle application de l'invention de J. Franklin Hyde.

4.8.3. Écrans d'affichage

On trouve deux catégories d'écrans :

- les écrans à cristaux liquides (actifs ou non actifs) Le verre ne doit pas relâcher d'ions alcalins dans les cristaux liquides. On pouvait pratiquement utiliser un verre E, sauf pour la besoin de faire élever un peu le Tg pour ne pas subir de stabilisation ("compaction") pendant le traitement thermique nécessaire pour former les transistors sur l'écran ;
- les écrans à plasma. Ici encore il y a besoin d'assurer une grande stabilité dimensionnelle. Une autre propriété importante est une forte résistivité électrique.

4.9. Découverte des vitrocéramiques

Par rapport aux céramiques et aux verres, les vitrocéramiques, dont le premier n'était découvert qu'en 1954, sont des matériaux très modernes. Le point de départ est l'invention de la photo-opalisation par S.D. Stookey (5). Celui-ci avait eu l'idée de reproduire photographiquement des dessins en verre opalisé sur le verrerie de table. Il a réussi à produire un image photographique dans le verre formé de particules colloïdales de Ag ou Cu puis à l'opaiser par la précipitation de fluorures sur les particules métalliques. Mais, cette belle invention n'a pas soulevé l'intérêt qu'elle méritait dans le secteur de la gobeletterie. Elle a trouvée toutefois quelques applications dans le domaine du vitrage sous le nom de Fotalite.

Un problème très intéressant à l'époque était celui de la production des "shadow-masks" pour les tubes de télévision couleur. Stookey a démontré que par photo-opalisation il était possible de percer les millions de trous nécessaires dans une feuille de verre. La modification essentielle était la choix d'un verre de silicate de lithium dont la forme opalisée est bien plus soluble que le verre dans l'acide fluorhydrique. Ainsi, après l'opalisation de l'image photographique des trous, le perçage s'effectuait par la dissolution sélective dans l'acide. Le procédé ne s'est pas imposé en fait pour cet emploi mais il est exploité dans le produit "Fotoform" qui permet d'obtenir des pièces en verre de forme complexe par un photo-usinage de très grande précision.

L'existence de ce produit est à l'origine de la première vitrocéramique. En effet, lors du traitement thermique d'une plaque de ce verre dans le laboratoire de Stookey, le régulateur du four est tombé en panne et l'échantillon a subi une température de 900°C au lieu de 700°C. La grande surprise était que le verre ne montrait aucun signe de ramollissement mais qu'il était devenu complètement opaque. Stookey raconte qu'en sortant cette plaque du four, elle s'est échappé des pinces et, tombant au sol avec un bruit métallique, elle ne s'est pas cassé. Il a ainsi trouvé vers 1954, accidentellement, la première vitrocéramique.

Les recherches qui ont suivi cette découverte ont mis à jour d'autres nucléants plus efficaces que les colloïdes métalliques - TiO_2 et ZrO_2 en particulier.

Les premières applications étaient des radômes pour missiles dans un verre de composition de la cordiérite. Puis sont arrivés les très importants verres du système

des aluminosilicates de lithium qui se transforment en corps riches en bêta eucryptite, bêta spodumène ou bêta quartz. Ces cristaux présentent des coefficients de dilatation virtuellement nulle - une caractéristique qui a été exploitée pour produire des articles de cuisson.

Plus tard, par une observation expérimentale tout à fait inattendue, Stookey a trouvé que la céramisation pourrait se produire sans que le verre devienne opaque. Celle-ci a permis le développement des casseroles "Vision", par exemple, et les plaques de cuisson des cuisinières électriques..

4.10. Les verres photochromiques

Les lunettes qui deviennent sombres au soleil et puis claires à nouveau à l'ombre sont une invention de Corning résultant d'une observation de W.H. Armistead suivi de travaux de S.D.Stookey. Le premier avait observé des changements de couleur de verres contenant un précipité de AgCl. Le second, en réduisant la taille des particules de AgCl a réussi à conserver la transparence du verre et, en les dopant avec du cuivre (agissant en photo sensibilisant) il a obtenu l'effet photochromique maintenant bien connu.

4.11. Emploi de réducteurs

Il ne s'agit pas d'une nouvelle formulation de verre mais d'une innovation, remontant aux années soixante, dans la choix des matières premières enfournées. Le fabricant de verre industriel pourrait se sentir plus concerné par ce sujet que par des verres nouveaux.

Monks (9) s'est rendu compte que l'emploi du laitier pour fournir l'alumine dans un verre à bouteille, donnait lieu à une amélioration de la qualité et une possibilité d'augmenter la production d'un four. (On trouve qu'à qualité constante, l'économie en combustible est d'environ 10 %). Cette observation est à l'origine de l'entreprise formée pour commercialiser un laitier déferrisé et homogène appelé "Calumite".

Peu de temps après, J.P. Poole (10) a trouvé qu'un ajout de charbon ou de coke, à condition que la quantité et la granulométrie soient bien choisies, produit un effet similaire. Son explication basée sur le "ré-cyclage" du sulfate s'applique aussi bien au sulfure qui est vraisemblablement la composante active du laitier.

5. Conclusion

Depuis la première observation de substances vitreuses le verre a connu des grandes améliorations en qualité, ainsi que des nouvelles compositions, applications et techniques d'élaboration. Nous avons évoqué une partie de l'histoire de l'amélioration de la transparence, de la résistance au choc thermique, de la résistance mécanique et de l'inertie chimique. Bien de ces améliorations était au moins imaginable. Par contre; bien des innovations étaient moins prévisibles. Par exemple, l'utilisation de fibres verre pour le renforcement, l'emploi d'autres fibres pour les télécommunications, le verre photochrome, les verres précurseurs de vitrocéramiques dont certaines propriétés sont inconnues dans les céramiques classiques (dilatation thermique nulle, transparence).

Enfin, nous notons que des verres inventés pour répondre à un besoin bien défini trouvent souvent d'autres champs d'application qui peuvent même s'avérer bien plus importants.

Un premier exemple est celui du cristal au plomb de Ravenscroft qui, employé comme verre optique, a permis la constitution du premier objectif achromatique.

Les premiers borosilicates par contre ont été vraisemblablement employés par Schott comme verre optique à faible indice avant l'exploitation de l'inertie chimique ou de la résistance au choc thermique d'autres verres de ce système.

Un troisième exemple est la silice "synthétique" de J.Franklin Hyde. Ici l'importance

des fibres optiques "C.V.D." tend à faire oublier l'ancêtre.

Un autre ancêtre plutôt oublié est celui du textile pour l'isolation électrique à l'origine du verre E.

Enfin, un "ancêtre" aussi fécond qu'obscur est le verre "photo-opalisable" de S.Donald Stookey. A ce verre on doit non seulement les produits peu répandus comme le Fotalite et le Fotoforme mais, comme nous l'avons vu, sans lui les vitrocéramiques n'auraient pas vu le jour en 1954 et le verre photochrome aurait dû attendre un autre inventeur.

Références

- (1) C.R. Kurkjian, W.R. Prindle, "Perspectives on the History of Glass Composition" Am. Ceram. Soc. 81(1998) 4 pp795-812.
- (2) M. Verita, "L'Invenzione del Cristallo Muranese: una Verifica Analitica della Fonti Storiche" Riv. Staz. Sper. Vetro (1993) 1 pp.17-35.
- (3) R.W. Douglas and Susan Frank, "A History of Glassmaking" p 18 G.T. Foulis & Co Ltd Henley-on-Thames, Oxfordshire.
- (4) B.E. Moody, "The Life of George Ravenscroft", Glass Technology 29 (1988) 5, pp.198-210.
- (5) M-H. Chopinet, "Evolution des Mélanges Vitrifiables et de la Composition Chimique des Bouteilles de Champagne" Verre 6 (2000) 5 pp.63-70.
- (6) P. Bihuniak, "High Silica Glass" in Commercial Glasses, Advances in Ceramics Vol 18 p105 The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio 1986
- (7) M.B. Volf, "Technical Glasses" Pitman & sons London 1961
- (8) S.D. Stookey "Journey to the Center of the Crystal Ball" The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio 1985
- (9) J.R. Monks, "Glass Melting Method" U.S. Pat. 3 150 991 (1962)
- (10) J.P. Poole, "The Fundamentals of Fining" Proc. ICG, 1969 pp. 169-176.

Source : Revue VERRE - Vol. 7, n° 2. Mai 2001

©Institut du Verre