

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 476 632

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 81 03584

(54) Fibres de verre résistant aux alcalis et produits cimentaires renforcés par de telles fibres de verre.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 C 13/00; C 04 B 31/06.

(22) Date de dépôt..... 24 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Grande-Bretagne, 27 février 1980, n° 8006653.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : PILKINGTON BROTHERS LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Kenneth Malvin Fyles et Peter Shorrock.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne des fibres de verre résistant aux alcalis et des produits cimentaires renforcés par de telles fibres de verre résistant aux alcalis.

Il est bien connu que les fibres de verre que l'on utilise se comme renforcement des ciments minéraux tels que le ciment Portland ordinaire, doivent résister à l'attaque de l'environnement alcalin de la matrice de ciment. La plupart des fibres de verre résistant aux alcalis du commerce sont faites d'un verre ayant une composition relativement simple où les composants qui s'unissent pour conférer la résistance à cette attaque, sont une combinaison d'oxyde de calcium (CaO) et d'oxyde de zirconium (ZrO_2). Des travaux considérables, mentionnés dans la littérature et en particulier dans la littérature des brevets, ont visé à obtenir des performances meilleures que celles des verres disponibles. On s'est également efforcé de mettre au point des compositions dont les performances dans une matrice de ciment soient comparables à celles des verres dont on dispose mais qui soient susceptibles d'être plus facilement transformées en fibres. Pour obtenir un produit fibreux, pouvant être incorporé de façon satisfaisante à un composite cimentaire, afin de produire un effet de renforcement, il est nécessaire que les fibres de verre soient sous forme d'un filament continu obtenu selon un procédé d'étirage mécanique, dans lequel on étire des filaments de verre à partir d'orifice multiples ménagés dans la base d'un récipient appelé filière. Ce procédé impose des limitations relatives au choix des composants appropriés pour conférer la résistance aux alcalis ainsi qu'à la quantité susceptible d'être utilisée de ces composants.

Pour étirer des filaments continus avec l'appareillage dont on dispose actuellement, avec des filières en alliage de platine résistant aux températures élevées, il est important que la température d'étirage ne dépasse pas 1 350°C, de préférence 1 320°C, car sinon la durée d'utilisation des filières est réduite ce qui accroît le coût de production. Il est également important qu'il existe une différence positive entre la température de travail ou d'étirage T_w et la température de liquidus T_l du verre. T_w est par définition la température à laquelle la viscosité est de 100 poises, car c'est la

viscosité à laquelle on ajuste normalement la masse de verre fondue pour l'étirer mécaniquement en fibres avec une filière en alliage de platine. On préfère qu'il y ait une différence d'au moins 40°C entre T_w et T_l et en pratique les utilisateurs de filière préfèrent une différence d'environ 80°C.

On connaît diverses matières qui confèrent au verre une résistance aux alcalis, mais généralement ces matières rendent également plus difficile l'étirage de filaments continus. Par exemple ZrO_2 accroît la viscosité et la température de liquides du verre fondu. Il est donc impossible d'ajouter simplement des quantités croissantes d'une telle matière, en particulier une matière telle que ZrO_2 , sans que le verre présente soit une température d'étirage supérieure à 1 350°C, soit une valeur négative ou insuffisante de $T_w - T_l$. Dans l'art antérieur on a proposé diverses compositions de verre. Le brevet britannique n° 1 290 528 semble présenter l'exposé le plus récent du problème de l'obtention d'une composition ayant une résistance appropriée aux alcalis tout en respectant les conditions relatives à la température d'étirage et à $T_w - T_l$. Des fibres ayant une composition conforme aux revendications de ce brevet sont maintenant commercialisées sous la marque déposée Cem-FIL. La composition exprimée en pourcentages pondéraux est la suivante :

	SiO_2	62
25	Na_2O	14,8
	CaO	5,6
	TiO_2	0,1
	ZrO_2	16,7
	Al_2O_3	0,8

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 840 379 constitue un exemple d'une tentative d'obtention d'une composition ayant des caractéristiques de transformation en fibres très voisines de celles du verre "E" du commerce (qu'on utilise généralement lorsqu'une résistance aux alcalis n'est pas nécessaire), tout en conservant une résistance aux alcalis aussi bonne que le verre du commerce conforme au brevet britannique n° 1 290 528 précité dont la composition est indiquée ci-dessus. Les verres de ce brevet des Etats-Unis d'Amérique contiennent du TiO_2 en plus de CaO et ZrO_2 . Les brevets britanniques n°

1 497 223, n° 1 540 770 et n° 1 548 776 exposent le problème de l'obtention de compositions de verre pouvant être transformées en fibres ayant une teneur en ZrO_2 de l'ordre de 20% en poids. Le brevet britannique n° 1 498 917 décrit des compositions de verre, auxquelles une forte résistance aux alcalis est attribuée, et destinées à la fabrication de fibres de verre pour le renforcement de produits cimentaires, qui sont essentiellement les suivantes :

		<u>% pondéral</u>	
10	SiO_2	45	- 65
	ZrO_2	10	- 20
	Cr_2O_3	0	- 5
	SnO_2	0	- 5
	MO	0	- 18
15	M'_2O	0	- 18
	SO_3	0,05	- 1

où les composants ci-dessus constituent au moins 96% en poids des compositions, $Cr_2O_3 + SnO_2 = 0,5 - 10\%$ en poids, $ZrO_2 + SnO_2 + Cr_2O_3 = 12 - 25\%$ en poids, M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Ca, Mg, Zn, Ba et Sr ; et M'_2O représente un ou plusieurs oxydes choisis parmi K_2O (0 - 5% en poids), Na_2O (0 - 18% en poids) et Li_2O (0 - 5% en poids). Donc ce dernier brevet décrit l'emploi de compositions contenant SnO_2 et/ou Cr_2O_3 en plus de ZrO_2 , avec la présence obligatoire d'au moins 0,5% en poids de Cr_2O_3 lorsque SnO_2 est absent. On y indique une préférence nette pour les compositions contenant du SnO_2 , avec ou sans Cr_2O_3 , avec une teneur totale de ces matières comprise entre 1,5 et 5,5% en poids et avec au moins 1,0% en poids de SnO_2 . Dans le seul exemple de composition contenant du Cr_2O_3 mais pas de SnO_2 , la teneur en Cr_2O_3 est de 3% et la teneur en ZrO_2 est de 20%. La demanderesse a constaté que pour une teneur en Cr_2O_3 aussi élevée que 3%, avec une teneur en ZrO_2 de 10% ou plus, on obtient un verre ayant des caractéristiques de liquidus et de viscosité rendant impossible l'étirage de filaments continus.

Cr_2O_3 est un composant bien connu des compositions de verre que l'on utilise pour conférer une teinte verte. La fusion d'une composition de verre quelconque contenant par exemple du bichromate de sodium ou de potassium comme source de

chrome produit un verre dans lequel il existe un équilibre entre les états d'oxydation trivalent et hexavalent du chrome. Des procédés pour modifier cet équilibre grâce à des conditions réductrices ou oxydantes sont bien connus des fabricants

5 de verre (voir Glass Industry, avril 1966, pages 200 à 203

"Conditions influencing the state of oxidation of chromium in soda-lime-silica glasses" et Bulletin of the American Ceramic Society Vol. 47 No. 3 (1968) pages 244 à 247 "Color characteristics of U.V. absorbing emerald green glass"). On s'est essentiellement intéressé à cet équilibre pour assurer la présence d'ions hexavalents afin d'en utiliser l'absorption extrêmement puissante dans l'ultraviolet proche.

Selon l'invention on forme des fibres de verre résistant aux alcalis utiles comme renforcement des produits cimentaires à partir d'une composition constituée en pourcentages pondéraux de :

	SiO_2	55	à 75%
	R_2O	11	à 23%
	ZrO_2	6	à 22%
20	Cr_2O_3	0,1	à 1%
	Al_2O_3	0,1	à 7%
	Oxydes de terres rares + TiO_2	0,5	à 16%

où R_2O représente un ou plusieurs des oxydes Na_2O , K_2O ou Li_2O , la teneur en TiO_2 ne dépasse pas 10% et le total des 25 composants précités constitue au moins 98% du poids du verre, le verre ayant été fondu dans des conditions non oxydantes telles que la totalité ou une proportion importante du chrome du verre soit à l'état trivalent.

La demanderesse a découvert que lorsqu'on fait en sorte 30 que la totalité ou une proportion importante du chrome présent dans le réseau formant le verre est à l'état trivalent, on peut obtenir un accroissement de la résistance aux alcalis par rapport aux verres contenant du chrome dans lesquels une proportion importante du chrome est à l'état hexavalent. Un autre 35 avantage du maintien du chrome à l'état trivalent est que, bien que Cr^{3+} et Cr^{6+} aient de faibles solubilités dans le verre et par conséquent accroissent la température de liquidus Cr^{6+} est capable de précipiter de façon assez désordonnée, sous forme de CrO_3 , ce qui conduit à des indications anormale-

ment élevée des températures de liquidus.

La demanderesse a découvert que de plus pour tirer parti du pouvoir d'amélioration de la résistance aux alcalis qu'apporte le chrome à l'état trivalent aux verres de type silicate contenant du ZrO_2 et pour obtenir une température d'étirage satisfaisante et une valeur positive pour $T_w - T_l$, il est nécessaire d'incorporer les oxydes de terres rares et/ou le dioxyde de titane (TiO_2) dans les proportions indiquées. Ces composants additionnels se sont révélés contribuer de façon inattendue à la conservation de l'effet de Cr^{3+} sur la résistance aux alcalis sans nuire à la température de liquidus.

On peut ajouter les oxydes de terres rares sous forme d'un mélange naturel ou de préférence sous forme d'un mélange relativement dépourvu de cérium. Un de ces mélanges dépourvus de cérium est commercialisé sous le nom d'oxyde de didyme. Les terres rares ont des propriétés chimiques et physiques presque identiques si bien que la composition précise du mélange de terres rares utilisé ne modifie pas leur effet sur les propriétés du verre. Pour des raisons de prix on préfère que la teneur en oxydes de terres rares ne dépasse pas 10%.

La composition dont dérivent les fibres de verre peut de plus contenir jusqu'à 9% en poids de $R'O$, $R'O$ représentant un ou plusieurs des oxydes MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , FeO , MnO , CoO , MiO et CuO .

De préférence la teneur en Al_2O_3 ne dépasse pas 5% lorsque la teneur en ZrO_2 dépasse 13%.

D'autres composants facultatifs de la composition sont B_2O_3 jusqu'à 5% en poids, PbO jusqu'à 2% en poids, ThO_2 jusqu'à 4% en poids, F jusqu'à 1% en poids et l'un quelconque de V_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 et HfO_2 jusqu'à 2% en poids.

De préférence lorsque la teneur en oxydes de terres rares dépasse 2,8%, la teneur en TiO_2 ne dépasse pas 5%.

Les teneurs préférées des composants R_2O individuels sont les suivantes :

35	Na_2O	6 à 20%
	K_2O	0 à 10%
	Li_2O	0 à 3%

Pour évaluer les performances des fibres de verre de l'invention par rapport à celles des fibres de verre résistant

aux alcalis du commerce (Cem-Fil) dont la composition a été précédemment indiquée, on a effectué des essais sur des mèches de fibres ayant diverses compositions selon l'invention et sur des mèches de fibres du commerce. On revêt les mèches d'un ensimage et on sèche puis on englobe la partie centrale de chaque mèche dans un bloc de ciment Portland ordinaire. On prépare au moins deux séries d'échantillons et après un jour de prise à 100% d'humidité relative, on conserve les échantillons sous l'eau, une série à 50°C et l'autre série à 80°C. Ces conditions simulent l'effet de plusieurs années d'emploi pour une période d'essai de quelques jours à 80°C ou de quelques mois à 50°C. On mesure ensuite la résistance à la traction d'échantillons prélevés dans les séries, dans le cas des échantillons conservés sous l'eau à 50°C à des intervalles d'un mois jusqu'à 6 mois et dans le cas de ceux conservés sous l'eau à 80°C, à des intervalles d'un jour jusqu'à 14 jours.

De tels essais ont été effectués au sein des établissements de la demanderesse depuis bientôt dix ans et il s'est révélé possible d'établir une corrélation entre les résultats des essais accélérés et le comportement dans une gamme de climats pour des périodes allant de 10 ans en Grande Bretagne à 2 ans à Bombay. Ces essais ont montré que la forme de la diminution de la résistance dans les conditions pratiques est la même que dans les essais accélérés et on peut maintenant prévoir de façon raisonnable le profil de la diminution de la résistance mécanique dans divers climats à partir de la moyenne annuelle de température et des résultats des essais accélérés.

La résistance à la traction des mèches des verres de l'invention, mesurée lors des essais, ne s'est pas abaissée en dessous de $630 \pm 50 \text{ MN/m}^2$ après 2 mois à 50°C ni en dessous de $700 \pm 50 \text{ MN/m}^2$ après 3 jours à 80°C tandis que la résistance des mèches de verre du commerce s'est abaissée en dessous de ces limites après exposition à ces conditions de conservation.

Par suite des différents degrés d'altération mécanique subis par les mèches lors de leur préparation pour les essais, il est difficile d'obtenir une valeur comparative de départ uniforme. Selon l'expérience des essais accélérés de ce type

que possède la demanderesse, la valeur finale obtenue n'est pas fortement influencée par la valeur initiale de départ. Il est plus important de considérer les performances relatives d'un verre à l'autre. On a constaté que des valeurs de 630 MN/m² après 2 mois à 50°C et de 700 MN/m² après 3 jours à 80°C, ou des valeurs supérieures, indiquent généralement une amélioration notable par rapport aux verres du commerce. Il semble que lorsqu'on atteint ces valeurs, le verre ait une durée de vie au moins double de celle des fibres de verres du commerce.

Des exemples caractéristiques de compositions pour former des fibres de verre selon l'invention figurent dans le tableau suivant avec la température d'étirage (T_w), la température de liquidus (T_l) et les résultats (le cas échéant) des essais "mèches dans du ciment" (MC) précédemment décrits. La composition et les résultats des essais des fibres de verre du commerce figurent à titre comparatif (verre n° 1). D'autres exemples comparatifs correspondent aux verres 46 et 61. La dernière colonne du tableau montre l'amélioration approximative de la durée de vie utile des fibres de verre par rapport aux fibres du verre n° 1, exprimée par le multiple du temps nécessaire pour que la résistance à la traction des fibres du verre n° 1 s'abaisse à 630 MN/m², qu'on utilise comme standard pratique. Les valeurs de l'amélioration de la durée de vie dérivent des deux séries d'essai à 80°C et à 50°C précédemment indiquées. Il convient cependant de noter que les essais à 80°C, bien qu'ils soient utiles pour la présélection des compositions, ne se sont pas révélés aussi fiables que les essais à 50°C.

Tableaux pages suivantes

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)										Composants addition- nels	
	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
1	62		14,8			5,6	0,1		16,7	0,8		
2	55,7		16,3			1,7	2,4	5,5	17,3	0,7	0,4	
3	74,8	2	9					5,5	8	0,1	0,6	
4	74,8	3	8					5,5	8	0,1	0,6	
5	56,95		14,5	1,5				15,9	10	0,7	0,45	
6	69,05		14,5	1,5				5,5	8	0,7	0,75	
7	63,3		14,5	1,5				5,5	14	0,7	0,5	
8	68,17		12			2		5,5	12	0,1	0,23	
9	60,05		14	7				5,5	12	0,7	0,75	
10	63,35		17	3				5,5	10	0,7	0,45	
11	60,3		15	8				5,5	10	0,7	0,5	
12	61,4		20					5,5	12	0,7	0,4	
13	61,55		14,5	1,5	1,2	3,4	1,2	5,5	10	0,7	0,45	
14	64,8	1,5	6	9				5,5	12	0,7	0,5	
15	65,3		14,5	1,5				5,5	12	0,7	0,5	
16	65,3	1	12	3				5,5	12	0,7	0,5	

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)											Composants addition- nels
	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
17	65,05		14,5	1,5				5,5	12	0,7	0,75	PbO 2
18	67,05		14,5	1,5				5,5	10	0,7	0,75	
19	67,3		12,5	1,5				5,5	12	0,7	0,5	
20	70,9		14,5	1,5				5,5	6	0,7	0,9	
21	69,8		14,5	1,5				5,5	7	0,7	1	
22	61,55		14,5	1,5	1,6	4,2		5,5	10	0,7	0,45	
23	64,3		14,5	1,5	0,3	0,7		5,5	12	0,7	0,5	
24	61,25		14		1,2	3,4	1,2	5,5	10	0,7	0,75	
25	64,1		14,5	1,5			1,2	5,5	12	0,7	0,5	
26	62,3		14,5	1,5			5	5,5	10	0,7	0,5	
27	60,2		14,5	1,5			10	2,8	10	0,7	0,3	
28	60,2	0,2	14	2		1,7	1	4	15	1,5	0,4	
29	67,05		14,5	1,5				Didyme 5,5	10	0,7	0,75	
30	59,175		16,3			1,7	2,4	2,8	17,3	0,1	0,225	
31	61,64		16,3			1,7		2,8	17,0	0,1	0,46	
32	62,4		14,5	1,5				8,3	12	0,7	0,6	

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)											Composants addition- nels
	SiO ₂	LiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
33	61,8		14,5	1,5				11,0	10	0,7	0,5	ThO ₂ 4,2 B ₂ O ₃ 4 ZnO 1 (F 0,75)
34	58,275		14,5	1,5	1,2	3,4	1,2	5,5	13,5	0,7	0,225	
35	63,7		14,5	1,5				5,5	14	0,7	0,1	
36	57,0		14,3	2		1,7		5,5	19	0,1	0,4	
37	58,7		16,3			1,7		5,5	13,3	0,1	0,4	
38	63,1		14,5	1,5				5,5	10,0	5,0	0,4	
39	57,2	0,2	13,9	3,6				2,8	22,0	0,1	0,2	
40	57,3		14,5	2,5		1,5		2,8	17	0,1	0,3	
41	57,9		15	2		1,7		4	16,5	1,5	0,4	
42	58,7		14,3	2		1,7 (CaF ₂)		5,5	17,3	0,1	0,4	
43	60,0		12,5	2		9		4	12	0,1	0,4	
44	63,95		16,3			1,7		0,5	17	0,1	0,45	
45	63,04		16,3			1,7		1,4	17	0,1	0,46	
46	58,6		14,5	3		1,0		5,5	10	7	0,4	
47	62,1		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0	
48	61,9		16,3			1,7	2,4		17,45	0,1	0,15	

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)										Composants addition- nels	
	SiO ₂	LiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
49	61,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,20	
50	61,9		16,3			1,7	2,4		17,3	0,1	0,30	
51	61,9		16,3			1,7	2,4		17,15	0,1	0,45	
52	61,9		16,3			1,7	2,4		17,0	0,1	0,60	
53	59,5		16,3			1,7	4,8		17,15	0,1	0,45	
54	62,4		15	2			7		13	0,1	0,5	
55	62,4		13,5	2			8,5		13	0,1	0,5	
56	62,6		12	2			10		13	0,1	0,3	
57	70,1		12	2			4,8		10	0,1	1,0	
58	72,2		13	2		1	4,8		6	0,1	0,9	
59	72,3		13	2			4,8		7	0,1	0,8	
60	57,6		14,9	2,8			2,4		22	0,1	0,2	
61	64,4		16,3			1,7			17,0	0,1	0,45	
62	63,8		16,3			1,7	0,5		17,15	0,1	0,45	
63	63,1		16,3			1,7	1,2		17,15	0,1	0,45	
64	56,65		14	3		4	4,8		17	0,1	0,45	

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)										Composants addition- nels	
	SiO ₂	LiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
65	74,4	2	10				3		10	0,1	0,5	
66	62,85		11	7,5			4,1		14	0,1	0,45	
67	58,8		14	7,5			2,4		16,8	0,1	0,4	
68	61,55		14,5			7	2,4		14	0,1	0,45	
69	61,05		14	1		9	2,4		12	0,1	0,45	
70	61,8		16,3			1,7	4,8		10	5	0,4	
71	57,8		16,3			1,7	4,8		14	5	0,4	
72	61,15	0,2	13,0	1,5		2,0	4,8		16,8	0,1	0,45	
73	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	NiO 2
74	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	MnO 2
75	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	CuO 2
76	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	V ₂ O ₅ 2
77	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	CoO 2
78	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	Ta ₂ O ₅ 2
79	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	MoO ₃ 2
80	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	ZnO 2

Verre N°	COMPOSITION (% en poids)											Composants addition- nels
	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Oxydes de terres rares	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
81	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	HfO ₂ 2
82	59,9		16,3			1,7	2,4		17,4	0,1	0,2	FeO 2
83	59,8	0,45	14	1,4	1,2	3,4	1,2		16,3	0,75	0,5	ThO ₂ 1
84	64,3	1	14	1			2,4		10	7	0,3	
85	61,15	0,2	13	1,5		2 (CaF ₂)	4,8		16,8	0,1	0,45	(F 0,9)

Dans tous les exemples ci-dessus, les oxydes de terres rares sont sous forme d'un mélange naturel sauf dans le cas du mélange dépourvu de cérium connu sous le nom d'oxyde de didyme qui est indiqué par l'abréviation "Didyme". Dans les exemples 42 à 85, on a obtenu des teneurs en fluor de 0,75% en poids et de 0,9% en poids respectivement par incorporation de 1,7% en poids et de 2% en poids de CaF₂. Comme le fluor remplace l'oxygène dans le réseau des verres, ceci équivaut à l'incorporation de 1,7% en poids ou de 2% en poids de CaO dans les verres correspondants.

Verre N°	T _w	T _L	MC à 80°C				MC à 50°C				Amélioration de la durée de vie	
			0j	3j	7j	14j	1 mois	2 mois	4 mois	6 mois	80°C	50°C
1	1295	1200	1200	610	425	340	710	535	440	390	1x (2,8 jours) 1x (1,3 mois)	1x
2	1255	1250	1459	930	-	725	894	772	654	571	> 5x	3,5x
3	1320	1280	1846	867	777	700	890	790	667	570	> 5x	3,7x
4	1280	1280										
5	1185	1170	950	794	723	643	878	736	587	576	5,5x	2,6x
6	1320	1230	1210	809	714	687	830	696	477	511	> 5x	2,0x
7	1325	1250	1175	876	741	634	965	835	669	574	5x	3,6x
8	1350	1270	1649	854	708	635	916	769	611	545	5x	2,7x
9	1270	1250										
10	1260	1140	962	754	599	502	769	624	523	453	2,1x	1,5x
11	1235	1200	993	696	594	546	836	796	651	584	1,9x	3,5x
12	1240	1190										
13	1230	1160	1272	721	565	-	726	717	534	530	1,8x	1,8x
14	1305	1290										
15	1320	1220	> 954	783	762	664	850	733	625	576	6x	3x

Verre N°	T _w	T _l	MC à 80°C				MC à 50°C				Amélioration de la durée de vie	
			0 j	3 j	7 j	14 j	1 mois	2 mois	4 mois	6 mois	80°C	50°C
16	1290	1240	> 744	> 443	> 500	> 550	> 504	> 800	646	583		3,2x
17	1335	1250	1192	851	753	615	944	757	648	590	4,5x	3,5x
18	1320	1260	1146	821	736	-	883	700	609	575	4x	2,6x
19	1350	1250	1113	905	685	594	913	674	610	541	3,8x	2,3x
20	1310	1260										
21	1314	1280	1366	815	708	-	789	736	690	564	5x	3,5x
22	1210	1200										
23	1300	1220	> 937	804	671	580	808	681	598	556	3,6x	2,4x
24	1230	1220	1380	693	573	-	753	628	-	-	1,8x	1,5x
25	1300	1220	1224	719	688	616	791	693	644	568	4,5x	3,1x
26	1260	1220	1189	819	735	580	871	740	606	542	4x	2,7x
27	1215	1120	1273	697	446	363	773	703	604	-	1,4x	2,5x
28	1300	1200										
29	1320	1260	1134	864	787	-	792	686	668	525	5x	3,5x
30	1280	1200	1170	699	597	577	770	637	521	510	1,9x	1,6x
31	1310	1200	1014				976	795	707	585	> 5x	4x

Verre N°	T _w	T _L	MC à 80°C				MC à 50°C				Amélioration de la durée de vie	
			0 j	3 j	7 j	14 j	1 mois	2 mois	4 mois	6 mois	80°C	50°C
32	1300	1250	1125	835	711	616	939	801	675	607	4,5x	3,9x
33	1270	1240	1098	817	726	683	867	735	513	493	5x	2,3x
34	1240	1190	1165	752	562	-	848	634	611	534	1,9x	1,6x
35	1330	1100	1166	772	701	629	876	721	621	541	5x	2,6x
36	1300	1270									> 5x	> 5x
37	1290	1220	1289	1080	970	910	1025	982	726	744	> 5x	~ 3,5x
38	1350	1220	1648	945	790	780	1113	832	669	pas de résultat	> 5x	
39	1350	1300	1053	751	665	524	930	752	645	-	3,1x	
40	1250	1210	1302	686	628	480	715	620	477		2,4x	1,5x
41	1300	1230										
42	1300	1210									4x	1,5x
43	1210	1180	1187	812	650	620	867	626	548	465	2,4x	2,6x
44	1335	1280	1055	727	625	573	816	717	588	528	3,3x	3,1x
45	1325	1200	1263	761	670	587	867	769	633	584		
46	1320	1260									1,5x	1,5x
47	1310	1200	1215	680	589	461	827	629	521	424		

Verre N°	T _w	T _L	MC à 80°C				MC à 50°C				Amélioration de la durée de vie	
			0j	3j	7j	14j	1 mois	2 mois	4 mois	6 mois	80°C	50°C
48	1310	1190	1246	728	587	497	1003	774	581	541	2,1x	2,8x
49	1310	1200	1046	796	641	512	908	703	556	483	2,7x	2,1x
50	1310	1240	955	783	674	489	> 841	757	542	504	3,1x	2,4x
51	1310	1240	950	836	632	491	824	707	629	516	2,6x	3,1x
52	1310	1290	1072	862	664	517	971	777	571	520	3,1x	2,5x
53	1280	1200	1014	816	651	540	971	782	655	541	2,9x	3,3x
54	1275	1220	1099	690	597	550	933	804	541	487	1,7x	2,5x
55	1280	1270	1184	710	549	452	873	703	585	498	1,6x	2,3x
56	1280	1190	1418	678	556	454	824	708	538	506	1,4x	2,1x
57	1340	1340										
58	1315	1230										
59	1330	1210	1068	742	615	484	841	653	571	482	2,0x	1,8x
60	1350	1310	1025	972	748	571	977	873	668	545	3,9x	3,5x
61	1340	1250	1006	682	582	389	818	619	502	410	1,5x	1,45x
62	1335	1210	1186	817	627	545	873	715	576	525	2,5x	2,2x
63	1325	1230	1064	759	636	492	830	640	480	459	2,6x	1,7x

Verre N°	T _w	T _L	MC à 80°C				MC à 50°C				Amélioration de la durée de vie	
			0j	3j	7j	14j	1mois	2 mois	4mois	6mois	80°C	50°C
64	1250	1220	1087	860	730	550	845	784	655	568	3,6x	3,5x
65	1320	1250	1228	730	645	540	837	731	564	524	2,7x	2,6x
66	1320	1250										
67	1290	1260	988	808	628	494	914	728	580		2,5x	2,5x
68	1240	1180	1216	760	644	523	868	710	604	458	2,8x	2,5x
69	1205	1190										
70	1290	1240										
71	1300	1270										
72	1300	1240	1281	932	674	595	868	716	669	562	3,4x	3,5x
73	1280		1096	698	567	477	785	642	540	474	1,6x	1,7x
74	1280		1168	695	540	453	894	701	600	489	1,6x	2,3x
75	1280		996	774	590	495	911	733	587	484	2,1x	2,4x
76	1280	1220	1209	719	579	512	1073	778	560	469	1,9x	2,4x
77	1280		1193	828	587	470	915	750	554	500	2,1x	2,3x
78	1280	1200	895	789	657	548	836	758	608	531	2,9x	2,7x
79	1280	1180	769	651	595	468	765	702	533	448	1,6x	2x

[illegible]

Pour envisager l'amélioration qu'apporte l'invention relativement aux compositions particulières des verres, il est pratique de considérer séparément les deux catégories principales de verre selon l'invention, c'est-à-dire les verres contenant 0,5% à 16% d'oxydes de terres rares (qui peuvent également contenir du TiO_2) et ceux qui ne contiennent pas d'oxyde de terre rare et qui ont une teneur en TiO_2 de 0,5% à 10%, pour qu'on obtienne un verre ayant des caractéristiques satisfaisantes de viscosité, de liquidus et de durabilité.

Les exemples 2 à 46 du tableau illustrent des verres contenant des oxydes de terres rares, ayant une température T_w qui ne dépasse pas 1 350°C et qui est au moins égale à la température de liquidus T_l . La teneur en SiO_2 est comprise entre 55 et 75% et les extrémités de cette gamme sont illustrées par les exemples 2 et 3. Le verre de l'exemple 2 peut être transformé en fibres selon un procédé d'obtention de filaments continus, malgré certaines difficultés dues au fait que $T_w - T_l$ n'est que de 5°C. Le verre de l'exemple 3 pourrait également être transformé en fibres, bien qu'avec une durée de vie réduite de la filière, car T_w est de 1 320°C. Lorsque la teneur en SiO_2 s'accroît, il est nécessaire de réduire la teneur en ZrO_2 et d'accroître la quantité de Cr_2O_3 dans la composition du verre, pour conserver une T_w suffisamment basse et une résistance élevée aux alcalis. La comparaison de l'exemple 4 et de l'exemple 3 montre comment on peut réduire T_w par remplacement partiel de Na_2O par Li_2O . Pour établir une comparaison appropriée entre ces trois verres, la teneur en mélange d'oxydes de terres rares a été maintenue constante. L'exemple 5 montre l'effet de l'emploi d'une teneur en oxydes de terres rares voisine du maximum avec un mélange d'oxydes alcalins dans une composition ayant une teneur en SiO_2 semblable à celle de l'exemple 2. L'accroissement de la teneur en terres rares, permet d'utiliser une teneur en ZrO_2 plus faible que dans l'exemple 2 tout en obtenant une résistance aux alcalis aussi élevée. En ce qui concerne les propriétés de transformation en fibres, ces modifications accroissent $T_w - T_l$ de 5°C à 15°C dans l'exemple 5.

L'exemple 6, par comparaison avec l'exemple 3, montre comment, avec une réduction de la teneur de SiO_2 de 75% en

poids à 69% en poids et une teneur accrue en R_2O de 16% en poids, on peut obtenir une valeur plus favorable de $T_w - T_1$ (90°C) avec cependant un accroissement considérable de la résistance à l'attaque par rapport au verre du commerce (verre n° 1). Donc, bien que la limite de 75% pour SiO_2 représente la limite pratique dans les verres de l'invention, il n'est pas nécessaire d'utiliser des teneurs aussi élevées en SiO_2 pour obtenir une résistance appropriée aux alcalis. L'exemple 7 par comparaison avec l'exemple 2, montre comment, grâce à un accroissement de la teneur en SiO_2 de 55% à 63%, une légère diminution de la teneur en ZrO_2 et un accroissement de la teneur en Cr_2O_3 , on peut obtenir une valeur bien plus favorable de $T_w - T_1$ avec cependant un accroissement considérable de la résistance à l'attaque dans l'essai comparatif standard. En général, il s'est révélé préférable d'opérer avec des teneurs en SiO_2 comprises entre 57 et 69% en poids pour obtenir des verres ayant un $T_w - T_1$ plus acceptable pour l'utilisateur d'une filière.

L'accroissement de la teneur en oxydes alcalins (R_2O) améliore la facilité de fusion de toute composition particulière bien qu'un accroissement de la teneur en oxydes alcalins au-delà de la limite supérieure de la gamme puisse produire un verre trop fluide pour être transformé en fibres, car T_w est trop bas par rapport à T_1 . Les exemples 3 et 4 illustrent la limite inférieure de 11% en poids pour R_2O (Na_2O et Li_2O) dans un verre ayant une teneur élevée en SiO_2 et une teneur en Cr_2O_3 voisine de l'extrémité supérieure de la gamme. La teneur de 3% en Li_2O de l'exemple 4 par rapport à la teneur de 2% en Li_2O de l'exemple 3 réduit T_w mais malheureusement n'agit pas sur T_1 si bien que $T_w - T_1$ est réduit à zéro. Cette tentative et des tentatives semblables d'incorporation de Li_2O ont conduit à fixer la limite préférée de Li_2O à 3%. L'exemple 8 illustre l'emploi d'une teneur de 12% en R_2O (uniquement Na_2O) avec addition de CaO et une teneur plus faible en Cr_2O_3 , ce qui accroît T_w mais conduit à une valeur plus favorable de $T_w - T_1$. Les exemples 9 à 12 illustrent l'extrémité supérieure de la gamme des teneurs en R_2O avec diverses quantités de K_2O et de Na_2O . Les exemples 10 et 11 montrent une amélioration de la résistance aux alcalis par rapport au verre du

commerce dans l'essai standard. Les verres des exemples 9 et 12 n'ont pas été soumis à des essais car leurs teneurs en composants conférant une résistance aux alcalis sont presque identiques à celles des verres des exemples 10 et 11 ; dans 5 l'exemple 9, l'accroissement de la teneur en Cr_2O_3 et en ZrO_2 pourrait en pratique améliorer légèrement les performances. De façon générale, on préfère opérer avec une teneur totale en oxydes de métaux alcalins (R_2O) de l'ordre de 14 à 17% en poids et les exemples 7 et 13 à 19 illustrent l'emploi de 10 telles teneurs en oxydes de métaux alcalins avec la gamme préférée des teneurs en SiO_2 de 57 à 69% en poids. Tous ces verres ont été soumis à l'essai comparatif ou ressemblent suffisamment à d'autres verres essayés pour que leur essai soit inutile. Tous ces verres ont une valeur positive de $T_w - T_1$ et 15 présentent une amélioration satisfaisante de la durée de vie dans l'essai comparatif.

On peut incorporer aux verres de l'invention les oxydes alcalino-terreux CaO et MgO , mais, dans ce cas, on n'a observé aucune influence sur la résistance aux alcalis des verres. La 20 demanderesse a découvert qu'on peut les utiliser pour faciliter la préparation des compositions pouvant être transformées en fibres et on peut obtenir des compositions pouvant être transformées en fibres durables avec une teneur totale en oxydes alcalino-terreux atteignant 9% en poids. Les exemples 13, 25 22 et 43 illustrent l'emploi de teneurs totales en oxydes alcalino-terreux de 4,6, 5,8 et 9,0% en poids. Il ressort de façon évidente de ces exemples et d'autres exemples de compositions contenant des oxydes alcalino-terreux, qu'aux teneurs utilisées, il demeure possible d'obtenir une valeur positive 30 de $T_w - T_1$, mais on n'a observé aucun avantage à dépasser 9% en poids. La composition de l'exemple 23 a des performances légèrement inférieures à celles de l'exemple 15 dont elle ne diffère que par l'addition de 1% de $\text{R}'\text{O}$ et une diminution de 1,0% en poids de SiO_2 . Les résultats des essais montrent de 35 façon évidente qu'en ce qui concerne les caractéristiques de fusion et de durabilité, le strontium, le baryum, le manganèse, le fer, le nickel, le zinc, le cobalt et le cuivre se comportent comme le calcium et le magnésium. Il est préférable de ne pas les ajouter volontairement mais ils peuvent provenir des

matières premières utilisées. On peut également ajouter du fer à la composition pour favoriser le passage du chrome à l'état Cr^{3+} . Cependant comme pour CaO et MgO , la limite supérieure des composés de strontium, baryum, manganèse, fer, 5 nickel, zinc, cobalt et cuivre de la composition est de 9% en poids.

On peut ajouter du fluor (de 0,1 à 1%) sous forme de CaF_2 , par exemple comme dans l'exemple 42, pour faciliter la fusion des matières constitutives du verre. S'il demeure dans 10 le verre fondu, il réduit sa viscosité et par conséquent la température de transformation en fibres T_w . Le fluor remplace l'oxygène dans le réseau du verre si bien que l'incorporation de CaF_2 est équivalente à l'incorporation de CaO .

B_2O_3 est un autre composant bien connu des verres, utile 15 pour réduire le risque de dévitrification. Cependant il a un effet nuisible sur la durabilité et, à des teneurs supérieures à 5%, il peut provoquer une diminution importante de la résistance aux alcalis, ce qui annule tout autre avantage que son emploi pourrait avoir.

20 L'alumine est normalement présente, même lorsqu'on n'en ajoute pas volontairement à la composition, par suite de sa présence dans les matières premières utilisées telles que le sable servant de source de SiO_2 . Les exemples 38 et 46 illustrent respectivement l'emploi de 5 et 7% en poids d' Al_2O_3 .
25 Comme l' Al_2O_3 a pour effet d'élever la température de liquidus, on ne doit pas l'ajouter volontairement en des quantités telles que la teneur totale en Al_2O_3 du verre formé soit supérieure à 7% en poids.

Le plomb tend à réduire la température de liquidus mais 30 également à réduire la résistance aux alcalis. Si du PbO est présent, il est important d'éviter des conditions conduisant à la formation du plomb métallique dans le verre ce qui peut se produire si la composition contient de l'anhracite. L'exemple 24 illustre un verre contenant 4,6% d'oxydes alcalino-
35 terreux ainsi que 2% de PbO et ce verre a une faible valeur de $T_w - T_l$ de 10°C seulement.

Lorsqu'on incorpore au verre plus de 2,8% d'oxydes de terres rares, l'effet principal du remplacement de SiO_2 par TiO_2 est une diminution de la viscosité de la masse fondue et

par conséquent de la température de transformation en fibres T_w , les effets sur la température de liquidus T_l et sur la résistance aux alcalis étant assez faibles. Lorsque la teneur en ZrO_2 est proche ou égale à la limite supérieure de 22%,
5 TiO_2 peut accroître le risque de dévitrification. On préfère que la teneur en TiO_2 ne dépasse pas 5% en poids mais on peut en ajouter jusqu'à 10% en poids à condition de veiller à éviter la dévitrification. On peut comparer l'exemple 25 où la teneur en TiO_2 est de 1,2% en poids à l'exemple 15 où la com-
10 position est la même à l'exception du remplacement de TiO_2 par SiO_2 . La résistance aux alcalis est du même ordre et T_w s'abaisse de 1 320°C pour l'exemple 15 à 1 300°C pour l'exemple 25. L'exemple 26 est semblable à l'exemple 18 à l'exception du remplacement partiel de SiO_2 par 5% de TiO_2 et d'une
15 diminution de Cr_2O_3 tandis que la composition de l'exemple 27 contient le maximum de 10% de TiO_2 avec des diminutions plus importantes de SiO_2 et de Cr_2O_3 et une diminution des oxydes de terres rares. Ces deux exemples montrent à nouveau la réduction de T_w obtenue par addition de TiO_2 . Donc dans la plu-
20 part des cas de compositions de verres contenant plus de 2,8% d'oxydes de terres rares, l'addition de TiO_2 n'apporte pas d'avantages mais on peut en ajouter jusqu'à 10% en poids lorsqu'on désire réduire la valeur de T_w .

La résistance aux alcalis de verres contenant des oxydes
25 de terres rares, s'accroît, pour des teneurs constantes en zirconium et en chrome, lorsque la teneur en oxydes de terres rares s'élève. Les terres rares peuvent être présentes sous forme d'un mélange naturel ou sous forme du mélange appauvri en cérium vendu sous le nom d'oxyde de didyme comme dans l'
30 exemple 29. L'exemple 29 est semblable à l'exemple 18, si ce n'est que la teneur en oxydes de terres rares a été obtenue par emploi d'une quantité semblable du mélange connu sous le nom d'oxyde de didyme. Les essais comparatifs montrent l'absence d'altération des propriétés.

35 Dans la présente description, le terme terres rares englobe le scandium et l'yttrium qu'on considère parfois comme des pseudo-terres rares. Les oxydes de terres rares permettent d'obtenir une bonne résistance aux alcalis dans des verres ayant une teneur relativement faible en ZrO_2 sans accroisse-

ment inacceptable de la teneur en Cr_2O_3 . L'exemple 5 illustre la composition d'un tel verre qui a une teneur en oxydes de terres rares de 15,9% en poids et dont la résistance aux alcalis est comparable à celle des compositions des exemples 6 et 7 dont la teneur en oxydes de terres rares est de 5,5% en poids avec dans un cas une teneur plus faible en ZrO_2 et dans l'autre une teneur plus élevée en ZrO_2 . Dans le cas de l'exemple 6, la diminution de la teneur en ZrO_2 a été compensée par un petit accroissement de la teneur en Cr_2O_3 . Lorsqu'on utilise des terres rares, la teneur minimale des oxydes de terres rares ayant un effet utile est de 0,5% en poids. Les exemples 44 et 45 montrent qu'il est possible d'utiliser ces faibles teneurs en oxydes de terres rares (0,5 et 1,4% en poids respectivement) en obtenant des résultats utiles. L'exemple 30 montre qu'avec 2,8% en poids d'oxydes de terres rares, on peut obtenir une amélioration de la résistance aux alcalis par rapport au verre n° 1, lorsqu'on opère avec une teneur élevée semblable en ZrO_2 de 17,3% en poids, bien que la teneur en Cr_2O_3 ait une valeur faible de 0,225% en poids. Dans l'exemple 31, la teneur en terres rares est semblable à celle de l'exemple 30 mais la composition ne contient pas de TiO_2 . On préfère opérer avec une teneur en oxydes de terres rares d'environ 3 à 5,5% en poids, une teneur en ZrO_2 de 14 à 16% en poids et une teneur en Cr_2O_3 d'environ 0,3 à 0,5% en poids. Les exemples 32 et 33 illustrent l'emploi de teneurs en oxydes de terres rares comprises entre 5,5% en poids et la limite supérieure de 16,0% en poids. On peut donc choisir tout à fait librement la teneur en oxydes de terres rares dans la gamme de 0,5 à 16% en poids. Cependant on doit tenir compte du coût de la composition lorsqu'on travaille à l'extrémité supérieure de la gamme car l'accroissement du coût dû à l'emploi de teneurs en oxydes de terres rares d'environ 16% en poids peut ne pas être compensé par la réduction du coût due à la diminution de la teneur en ZrO_2 qui est nécessaire et on préfère ne pas dépasser une teneur en terres rares de 10% en poids.

Il existe une relation entre le choix de la teneur en ZrO_2 et la teneur en Cr_2O_3 . On obtient peut ou pas d'amélioration dans le test comparatif de résistance mécanique par

rapport au verre n° 1 à l'extrémité inférieure de la gamme de Cr_2O_3 , c'est-à-dire au voisinage de 0,2% en poids de Cr_2O_3 si on laisse la teneur en ZrO_2 s'abaisser en dessous d'environ 13,5%. L'exemple 34 montre les résultats obtenus avec 5 13,5% en poids de ZrO_2 et 0,225% en poids de Cr_2O_3 . L'exemple 18 montre qu'avec une élévation de la teneur en Cr_2O_3 à 0,75% en poids et un abaissement de la teneur en ZrO_2 à 10% en poids, on obtient de bien meilleures performances dans l'essai comparatif. L'exemple 21 illustre l'emploi de la teneur 10 maximale en Cr_2O_3 de 1,0% en poids tandis que l'exemple 20 illustre l'emploi de 0,9% de Cr_2O_3 avec la teneur minimale en ZrO_2 de 6%. Pour des teneurs en Cr_2O_3 supérieures à 1,0% en poids, il serait nécessaire que la teneur en ZrO_2 soit inférieure à 6% en poids pour qu'on obtienne un verre pouvant 15 être transformé de façon satisfaisante en fibres et, pour de telles teneurs en ZrO_2 , on n'obtient pratiquement pas d'amélioration de la résistance aux alcalis par rapport au verre du commerce. La limite inférieure de la teneur en ZrO_2 pour laquelle on peut obtenir une amélioration est donc de 6% en 20 poids. Lorsqu'on opère à l'extrémité supérieure de la gamme des teneurs en Cr_2O_3 et lorsque la teneur en Cr_2O_3 est voisine de 1% en poids, la teneur en ZrO_2 doit être inférieure à 10% en poids. A l'autre extrémité de la gamme des teneurs en Cr_2O_3 , il est important lorsqu'on opère avec des teneurs en 25 Cr_2O_3 inférieures à 0,3%, que la teneur en Cr^{3+} ne soit pas inférieure à 70% du chrome total et elle doit de préférence être voisine de 100%. L'exemple 35 illustre l'emploi de 0,1% en poids de Cr_2O_3 . Les exemples 36 et 39 illustrent l'emploi de ZrO_2 à la limite supérieure de sa gamme des concentrations 30 et à son voisinage. On peut obtenir une amélioration complémentaire de la résistance aux alcalis par addition de ThO_2 , de préférence à des teneurs de 0,4% à 4% (voir l'exemple 37).

L'exemple comparatif 47 et les exemples 48 à 85 illustrent des verres dans lesquels les oxydes de terres rares 35 sont absents et qui contiennent 0,5 à 10% de TiO_2 . Si l'on examine plus en détail le choix de ces verres qui ont une température de transformation en fibres inférieure à 1 350°C, et une valeur positive de $T_w - T_1$, on voit qu'il est nécessaire que la teneur en TiO_2 soit d'au moins 0,5% pour qu'on obtien-

ne des améliorations acceptables de la résistance aux alcalis par addition de chrome essentiellement à l'état trivalent. Le verre de l'exemple comparatif 47 ne contient pas de chrome. Les exemples 48 à 52 montrent que pour la même teneur en TiO_2 de 2,4% en poids et une teneur en ZrO_2 d'environ 17% en poids, il est possible d'obtenir dans l'essai comparatif, des améliorations par rapport au verre n° 1, du même ordre qu'on en obtient avec les verres contenant des terres rares, avec des teneurs en Cr_2O_3 variant entre 0,15% et 0,60%. La comparaison avec le verre de l'exemple comparatif 47 montre que même une très faible teneur (0,15%) en chrome entraîne une amélioration nette. Lorsqu'on élève la teneur en Cr_2O_3 au-delà de 0,6% en poids pour obtenir une valeur satisfaisante de $T_w - T_1$, il est nécessaire de réduire la teneur en ZrO_2 en dessous de 17%. On peut obtenir une amélioration acceptable de la résistance aux alcalis avec une teneur en ZrO_2 de 6% à 10%, une teneur en TiO_2 supérieure à 1% et une teneur en Cr_2O_3 voisine de l'extrémité supérieure de sa gamme, comme dans les exemples 57 à 59. La limite supérieure de la teneur en ZrO_2 est de 22% en poids (voir l'exemple 60), bien que la préparation de verres pouvant être transformés en fibres devienne difficile à cette teneur en T_w a une valeur élevée de 1 350°C.

L'exemple comparatif 61 et les exemples 62, 63, 51 et 53 à 56 illustrent les effets de teneurs croissantes en TiO_2 atteignant 10% en poids dans des verres ne contenant pas d'oxydes de terres rares. Le verre de l'exemple comparatif 61 ne contient pas de TiO_2 et il montre par comparaison avec le verre de l'exemple 62 que l'addition de 0,5% de TiO_2 satisfait à tous les critères précités de l'obtention d'une amélioration notable de la résistance. Les exemples 51, 53 et 63 montrent l'effet bénéfique d'un accroissement complémentaire de la teneur en TiO_2 avec maintien de teneurs constantes en Cr_2O_3 et en ZrO_2 . Les exemples 54, 55 et 56 illustrent l'emploi de teneurs en TiO_2 égales à l'extrémité supérieure de la gamme correspondante ou voisines.

En ce qui concerne les gammes dans lesquelles on choisit les teneurs des composants des verres, les indications relatives à SiO_2 , R_2O et $\text{R}'\text{O}$ précédemment exposées pour les verres contenant des oxydes de terres rares, s'appliquent aux verres

dans lesquels les oxydes de terres rares sont absents. Les exemples 64 et 65 illustrent des verres dont les teneurs en SiO_2 correspondent aux valeurs extrêmes de la gamme tandis que les exemples 65, 66 et 67 illustrent des verres dont les teneurs en R_2O sont voisines des extrémités de la gamme. Les exemples 68 et 69 illustrent une teneur en $\text{R}'\text{O}$ correspondant à l'extrémité supérieure de la gamme. En général, comme précédemment, on préfère opérer dans une gamme des teneurs en SiO_2 de 57% en poids à 69% en poids et la teneur en R_2O est de préférence comprise entre 14 et 17% en poids.

Les exemples 84, 70 et 71 illustrent l'emploi de teneurs en Al_2O_3 égales à l'extrémité supérieure de la gamme ou voisines. Les exemples 73 à 83 illustrent l'emploi des divers composants $\text{R}'\text{O}$ possibles ainsi que de V_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 et ThO_2 , tandis que l'exemple 85 illustre l'emploi de fluor ajouté sous forme de CaF_2 .

La demanderesse a découvert que l'on peut utiliser dans l'invention les conditions normalement employées pour produire un verre pour récipients coloré au chrome pour obtenir une teneur particulière en chrome trivalent dans le verre. En particulier on préfère pour favoriser la formation de Cr^{3+} , fondre par chauffage au gaz dans des conditions produisant une flamme réductrice. La charge peut également contenir de l'anthracite ou un autre agent réducteur approprié. Les composés qui dans ces conditions provoquent une réduction à l'état métallique, tels que les composés d'étain, doivent de préférence être absents de façon à ce que, lorsqu'on forme des filaments continus avec une filière en platine, la souillure et l'attaque de la filière soient évitées. On utilise ces modes opératoires dans tous les exemples du tableau et on est ainsi assuré qu'au moins 70% du chrome sont à l'état de Cr^{3+} .

A l'échelle industrielle, pour former des filaments continus par étirage avec une filière en platine, on alimente une série de filières disposées le long d'un avant-creuset avec du verre fondu provenant d'un bassin de fusion du verre. Des dispositions typiques de l'avant-creuset, du bassin et de la filière sont illustrées dans le livre de K.L. Lovenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres" publié par Elsevier en 1973, page 40 et pages 60 à 66. Avec

de telles dispositions on assure des conditions non oxydantes selon les procédés normaux de contrôle de l'atmosphère.

Les filaments multiples étirés par chaque filière sont revêtus d'un ensimage et réunis en mèches. On rassemble de 5 façon lâche plusieurs mèches pour former un roving qu'on coupe à la longueur désirée pour former des fils sillionne coupés.

On peut incorporer les fils sillionne coupés à des produits cimentaires, par exemple pour remplacer des fibres d' 10 amiantes, selon divers procédés. On peut les mélanger à une suspension aqueuse de ciment que l'on façonne ensuite à la forme désirée qu'on déshydrate et qu'on durcit. On peut fabriquer le produit cimentaire avec une machine du type normalement utilisé pour la fabrication des articles en ciment à 15 l'amiante, par exemple une machine connue de type Magnani ou Hatschek. Dans ce cas il peut parfois être avantageux d'utiliser, au moins avec certaines des mèches de filaments de verre, un ensimage qui se dissout dans l'eau pour qu'au moins une partie des mèches se disperse dans la solution sous forme 20 de filaments isolés. Sinon on peut projeter directement les fibres de verre avec un pistolet de découpe dans un moule où on projette simultanément une suspension de ciment et l'eau, la suspension étant ensuite déshydratée et durcie. Selon un autre procédé, on peut utiliser directement les rovings sans 25 les découper, par exemple pour réaliser un renfort bobiné de tuyaux en ciment.

Généralement la quantité de fibres de verre utilisée est comprise entre 3 et 6% du poids du ciment. Des exemples caractéristiques de fabrication de produits cimentaires selon l'in- 30 vention vont maintenant être décrits à titre d'exemples non limitatifs en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une élévation schématique d'une machine de type Magnani pour produire des plaques de matière cimentaire renforcée par des fibres, que l'on peut alimenter avec une 35 suspension de ciment et d'eau contenant des fibres de verre ;

- la figure 2 est une élévation schématique d'une machine de type Mangani pour produire des tuyaux en matière cimentaire renforcée par des fibres, que l'on peut également alimenter avec une suspension de ciment et d'eau contenant des fibres

de verre ;

- la figure 3 est un schéma de la production d'un panneau de ciment renforcé par des fibres de verre selon le procédé de pistolage de fibres ;

5 - la figure 4 illustre de façon graphique les résultats de la mesure du module de rupture (résistance à la flexion) de panneaux de ciment produits selon un procédé illustré par la figure 3 avec les fibres de verre de l'exemple 15 du tableau ci-dessus, après diverses périodes de vieillissement
10 accéléré, ainsi qu'à titre comparatif, les résultats obtenus avec des panneaux contenant des fibres du verre n° 1 ;

- la figure 5 illustre les résultats des mesures de la distorsion à la rupture de ces mêmes matériaux ;

- la figure 6 illustre les résultats de mesures semblables à celles de la figure 4, correspondant à des panneaux
15 fabriqués avec les fibres de l'exemple 53 ci-dessus, ainsi qu'à titre comparatif les résultats de panneaux contenant des fibres du verre n° 1 ; et

- la figure 7 illustre les résultats de la mesure de la
20 distorsion à la rupture de ces matériaux.

La machine de type Magnani pour la fabrication de plaques de ciment renforcé par des fibres illustrée par la figure 1 comporte un lit mobile continu perforé 32, constitué de plusieurs sections, qui passe sur deux rouleaux tournants 33. Le
25 lit mobile 32 est fermé sur ses côtés, et son intérieur est raccordé à une pompe d'aspiration (non représentée). Une courroie continue en tissu perméable à l'eau 34 est guidée autour de plusieurs rouleaux cylindriques tournants dont trois sont représentés en 36, 38 et 40. La courroie de tissu 34 est por-
30 tée par la partie supérieure du lit mobile 32 et passe entre la partie supérieure du lit mobile 32 et un distributeur de suspension qui est sous forme d'un chariot 42 espacé de la courroie 34. Le chariot 42 est monté de façon à aller et venir entre des limites fixes au-dessus du lit mobile comme le
35 montrent les flèches 43 et il porte deux rouleaux 44 et 441 qui s'étendent transversalement à travers la largeur de la courroie 34.

Au-dessus du chariot 42 se trouve une canalisation descendante d'alimentation 46 montée de façon à se déplacer avec

le chariot 42. La canalisation 46 de suspension est raccordée à une alimentation en suspension aqueuse de ciment contenant des fibres de verre. Un rouleau de calandrage 45 est placé transversalement en travers de la courroie 34 en aval 5 du chariot 42.

Lors du fonctionnement, le lit mobile 32 et la courroie de tissu 34 se déplacent lentement selon leur trajet respectif dans la direction indiquée et la suspension s'écoule de la canalisation de suspension 46 dans le chariot distributeur 10 de suspension 42. La suspension est répartie uniformément sur la courroie 34 en couches successives par suite du mouvement alternatif du chariot 42 si bien qu'il se forme une plaque sur la courroie 34. Le rouleau de calandrage 45 comprime la plaque de suspension à l'épaisseur désirée. La plaque de suspension 15 est déshydratée pendant qu'elle avance par suite de l'aspiration à travers le lit mobile 32 et la courroie de tissu 34 jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment rigide pour être séparée de la courroie 34 en 49.

La figure 2 illustre une machine de type Magnani pour la 20 fabrication de tuyaux en ciment renforcés par des fibres de verre. Une canalisation 52 de distribution de suspension est située au-dessus d'un intervalle 52a entre un rouleau de formage en acier 56 et la surface extérieure d'un tissu filtrant perméable à l'eau 53 serré autour d'un mandrin métallique 25 creux perforé 54 qui tourne dans le sens des aiguilles d'une montre comme indiqué par la figure 2. La canalisation 52 de distribution de suspension a un mouvement de va-et-vient sur la longueur de l'intervalle 52a, c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la figure 2. Le rouleau 56 peut se déplacer 30 dans un plan horizontal et tourne dans le sens contraire des aiguilles d'une montre comme indiqué par les flèches 57. Le mouvement horizontal du rouleau 56 vers la droite de la figure 2 rappelé par un ressort, permet au matériau cimentaire renforcé par des fibres de s'accumuler sur le tissu filtrant 35 53 autour du mandrin 54 tout en maintenant une pression de tassement sur le matériau. Le mandrin 54 a des extrémités fermées et son intérieur est raccordé par une canalisation d'aspiration 58 à une pompe aspirante (non représentée). Un autre rouleau 59 est placé à une distance fixe du mandrin.

Lors du fonctionnement, on introduit par la canalisation 52 la suspension aqueuse de ciment contenant des fibres de verre dans l'intervalle entre le tissu filtrant 53 du mandrin 54 et le rouleau 56 pour que des couches successives de suspension se forment sur le tissu filtrant 53. Le rouleau 56 lisse la surface et comprime la suspension au fur et à mesure de son dépôt sur le tissu filtrant tandis que l'aspiration exercée à travers le mandrin 54 déshydrate la suspension. Il s'établit ainsi sur le tissu filtrant 53 un cylindre homogène, dur et dense du matériau cimentaire composite. Lorsqu'on a obtenu l'épaisseur désirée, le rouleau 59 entre en action pour achever le lissage et la compression du matériau cimentaire composite.

On retire de la machine le mandrin 54 avec le tuyau de ciment renforcé par les fibres de verre ainsi formé et on le transfère dans une seconde unité où on retire le mandrin 54 et on laisse le ciment durcir. On peut placer des formes en bois dans le tuyau pour maintenir sa forme jusqu'au durcissement complet du ciment.

La figure 3 illustre un autre type connu d'appareil de fabrication de panneaux de ciment renforcé par des fibres de verre selon un procédé de pistelage. Une buse de pulvérisation 10 alimentée par une suspension de ciment et d'eau comporte une canalisation d'air centrale 12 raccordée à une source d'air haute pression par exemple à 5 bars et elle projette un jet conique 15 de suspension par son orifice 14. Un pistolet de découpage 16 de type connu reçoit un roving 17 de mèches de fibres de verre continues et de l'air sous une pression élevée semblable à celle de la buse de pulvérisation et il découpe le roving en fils sillonnes coupés de longueur désirée par exemple de 1 à 5 cm qu'il chasse sous forme d'un jet 18 dont l'axe A-A forme un angle avec l'axe B-B du jet 15 de suspension qu'il coupe.

A l'intersection des deux jets, se trouve un moule rectangulaire 19 dont la base 20 forme une chambre sous vide raccordée en 21 à une source d'aspiration, par exemple à 1 bar en dessous de la pression atmosphérique et à une vidange 22. La partie supérieure de la chambre sous vide est formée d'une surface grillagée 23 qui est recouverte d'un revêtement 24 de

papier résistant à l'état humide.

L'ensemble constitué par la buse de pulvérisation 10 et le pistolet découpeur 16 va et vient sur la longueur du moule 19 perpendiculairement au plan de la figure. Les jets de suspension et de fibres de verre se mélangent avant d'être déposés dans le moule 19 où la suspension contenant les fibres de verre s'accumule jusqu'à l'épaisseur désirée puis est déshydratée par aspiration à travers le revêtement de papier 24 et le grillage 23.

10 Dans le cas des panneaux utilisés pour réaliser les essais dont les résultats sont illustrés par les figures 4 à 7, on forme les panneaux sur une épaisseur de 7 mm avec une teneur en fibres de verre d'environ 5,5% en poids, les fibres étant coupées en fragments de 37 mm. Pour permettre la comparaison on forme la moitié de chaque panneau par pulvérisation avec des fibres de verre selon l'invention tandis qu'on forme l'autre moitié avec les fibres du verre n° 1. Dans tous les cas on étire les fibres de verre à une température à laquelle la viscosité est de 1000 poises avec une filière en platine comportant 408 orifices. On utilise le même ensimage pour tous les types de fibres. On regroupe les filaments multiples en mèches que l'on transforme de façon classique en un roving avec une masse linéique d'environ 2 400 tex (1 tex = 1 g/km).

25 On fabrique les panneaux avec une suspension contenant 3 parties de ciment pour 1 partie de sable. Le rapport eau/ciment de la suspension est de 0,5 et après l'application du vide ce rapport est d'environ 0,3. On traite ensuite les panneaux de la façon suivante.

30	Panneaux avec les <u>fibres 15</u>	<u>Durcissement</u>	16 heures simple-
	+ panneaux comparatifs avec <u>initial</u>		ment recouverts d'
	les fibres de verre n° 1		une feuille de
			plastique
		<u>Durcissement</u>	7 jours à 100% d'
35			humidité
		<u>complémentaire</u>	relative à 20°C
	Panneaux avec les <u>fibres 53</u>	<u>Durcissement</u>	16 heures simple-
	+ panneaux comparatifs avec <u>initial</u>		ment recouverts
	les fibres de verre n° 1		d'une feuille de
			plastique

Durcissement 28 jours à 100%
complémentaire d'humidité relative à 20°C

Pour mesurer les performances des fibres de verre de l'
5 invention et pour évaluer si l'amélioration obtenue dans les
essais portant sur des mèches uniques demeurent lors des es-
sais en grand, on a découpé des échantillons dans les pan-
neaux pour effectuer des essais accélérés.

On a découpé des échantillons de 160 mm x 50 mm selon
10 la longueur des panneaux et également perpendiculairement à
la longueur. Les échantillons ont été ensuite plongés dans
l'eau à 50°C.

On a découpé suffisamment d'échantillons dans chaque
panneau pour obtenir des séries. On a pu ainsi pour mesurer
15 la résistance mécanique des échantillons en fonction du temps,
retirer un certain nombre d'échantillons de l'eau à des in-
tervalles déterminés et soumettre à des essais le même nombre
d'échantillons de chaque panneau après chaque intervalle de
temps. Pour obtenir une indication plus précise relative à
20 la résistance mécanique, chaque mesure est la moyenne des me-
sures de quatre échantillons, deux découpés selon la longueur
du panneau et deux perpendiculairement à cette longueur. Un
des deux échantillons découpés selon chaque direction a été
étudié avec son côté inférieur en haut (c'est-à-dire le côté
25 en contact avec la surface du moule) et l'autre avec son côté
supérieur en haut.

On a mesuré le module de rupture (résistance à la fle-
xion) et la déformation pour la contrainte maximale, c'est-à-
dire la distorsion à la rupture des échantillons. Les résul-
30 tats sont illustrés par les figures 4 à 7. Les figures 4 et 5
montrent les résultats de panneaux fabriqués avec les fibres
de verre de l'exemple 15 par rapport aux panneaux faits avec
les fibres du verre n° 1, tandis que les figures 6 et 7 mon-
trent des résultats semblables pour des panneaux faits avec
35 les fibres de verre de l'exemple 53 par rapport à des panneaux
faits avec les fibres du verre n° 1.

La résistance à la flexion à long terme (MOR) des pan-
neaux pulvérisés déshydratés est d'environ $13,5 \text{ Nmm}^{-2}$. Du
point de vue de la conception, le temps nécessaire pour que

la MOR s'abaisse à 16 Nmm^{-2} est significatif. Les graphiques relatifs à la MOR (figures 4 et 6) indiquent donc le temps après lequel cette valeur est atteinte ou sera vraisemblablement atteinte. Pour chaque paire de figures 4, 5 et 6, 7, une indication est également donnée de l'équivalence en années entre le vieillissement naturel aux intempéries au Royaume-Uni et les périodes de vieillissement accéléré à 50°C auquel les échantillons ont été soumis.

Les résultats montrent que les panneaux renforcés avec les fibres de verre de l'exemple 15 présentent une MOR améliorée ne devant vraisemblablement pas s'abaisser à 16 Nmm^{-2} en moins d'environ 70 jours à 50°C , ce qui équivaut à au moins 18 ans dans les conditions d'intempéries naturelles, par rapport à 22 jours à 50°C , ce qui équivaut à environ 6 ans d'intempéries naturelles pour les panneaux renforcés avec des fibres du verre n° 1. Les fibres de verre de l'exemple 53 présentent également une amélioration de la MOR qui ne s'abaisse pas à 16 Nmm^{-2} en moins d'environ 50 jours à 50°C , ce qui correspond à 14 ans d'intempéries naturelles. Les résultats de la distorsion à la rupture indiquent une amélioration semblable.

Un autre procédé pour incorporer les fibres de verre selon l'invention à des produits cimentaires consiste à mélanger les fils silionne coupés dans une suspension aqueuse de ciment avec un mélangeur de type connu puis à couler la suspension dans un moule ou une forme et à déshydrater par aspiration et/ou par pression.

REVENDICATIONS

1. Fibres de verre résistant aux alcalis utiles comme renforcement de produits cimentaires, faites d'une composition de verre contenant SiO_2 , R_2O , ZrO_2 et Cr_2O_3 , caractérisées en ce que la composition exprimée en pourcentages pondéraux est la suivante :

	SiO_2	55	à 75%
	R_2O	11	à 23%
	ZrO_2	6	à 22%
10	Cr_2O_3	0,1	à 1%
	Al_2O_3	0,1	à 7%
	Oxydes de terres rares + TiO_2	0,5	à 16%

où R_2O représente un ou plusieurs des oxydes Na_2O , K_2O et Li_2O , la teneur en TiO_2 ne dépasse pas 10% et le total des 15 composants précités constitue au moins 88% du poids du verre, le verre ayant été fondu dans des conditions non oxydantes telles que la totalité ou une proportion importante du chrome du verre soit à l'état trivalent.

2. Fibres de verre selon la revendication 1, caractérisées en ce que la composition contient jusqu'à 9% en poids de $\text{R}'\text{O}$, $\text{R}'\text{O}$ représentant un ou plusieurs des oxydes MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , FeO , MnO , CoO , NiO et CuO .

3. Fibres de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que la teneur en Al_2O_3 ne dépasse pas 5% 25 lorsque ZrO_2 dépasse 13%.

4. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la composition contient de plus jusqu'à 5% en poids de B_2O_3 .

5. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisées en ce que la composition contient de plus jusqu'à 2% en poids de PbO , le verre ayant été fondu dans des conditions évitant la formation de plomb métallique dans le verre.

6. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications 35 précédentes, caractérisées en ce que la composition contient de plus jusqu'à 4% en poids de ThO_2 .

7. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la composition contient de plus jusqu'à 1% en poids de fluor.

8. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la composition contient de plus l'un quelconque des oxydes V_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 ou HfO_2 en une teneur d'au plus 2% en poids.

5 9. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la teneur en oxydes de terres rares ne dépasse pas 10%.

10 10. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la teneur en oxydes de terres rares dépasse 2,8% et la teneur en TiO_2 ne dépasse pas 5%.

11. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que les teneurs des composants de formule R_2O individuels sont comprises dans les 15 gammes suivantes :

Na_2O	6 à 20%
K_2O	0 à 10%
Li_2O	0 à 3%

20 12. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la teneur totale en R_2O est comprise entre 14 et 17%.

13. Fibres de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la teneur en SiO_2 est comprise entre 57 et 69%.

25 14. Produits cimentaires renforcés par des fibres de verre, caractérisés en ce que les fibres de verre ont une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

30 15. Produits cimentaires selon la revendication 14, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de 3 à 6% en poids des fibres de verre dans une matrice cimentaire.

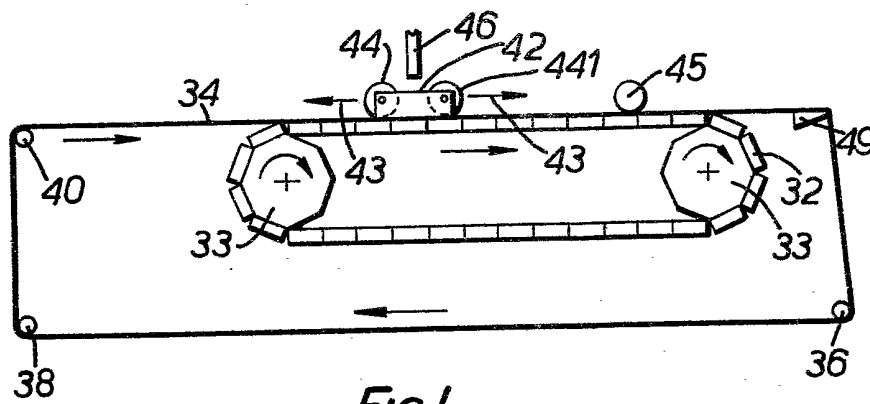


Fig. 1.

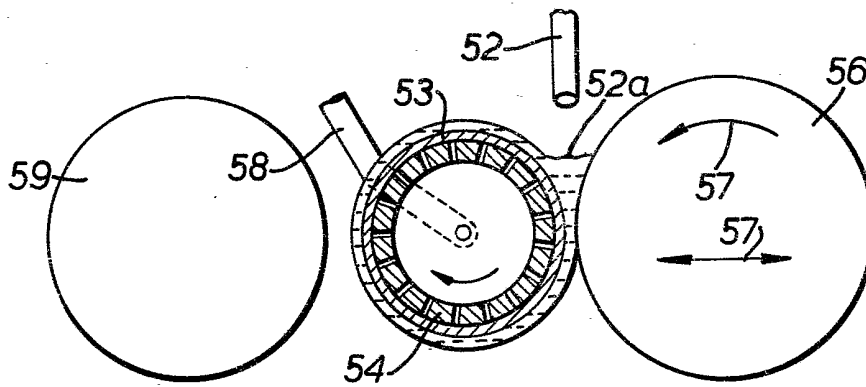
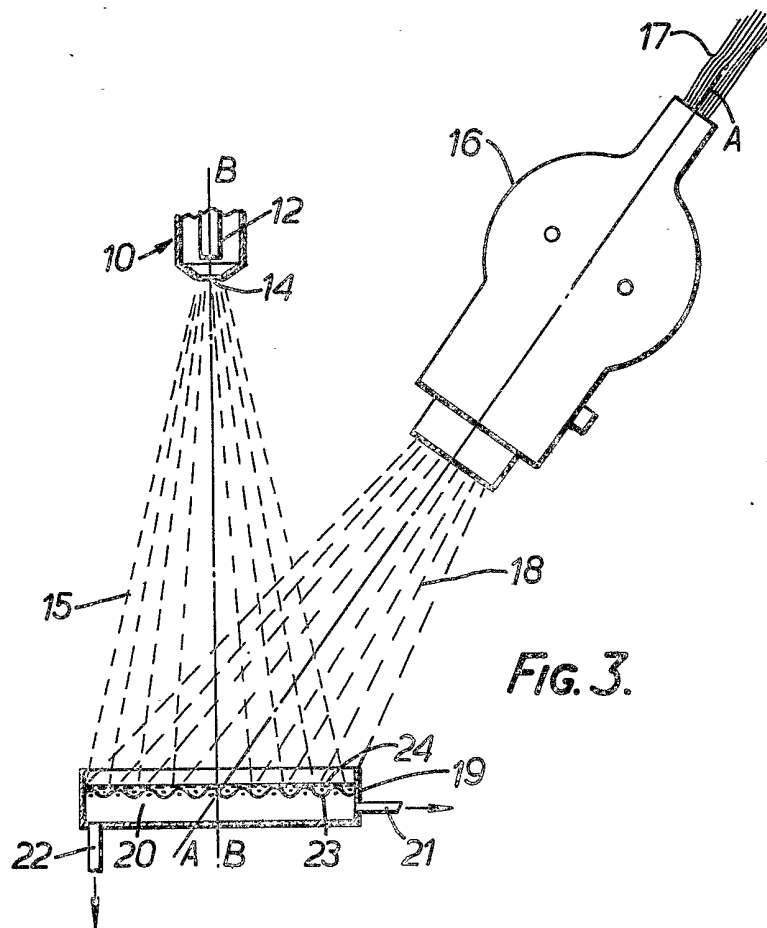
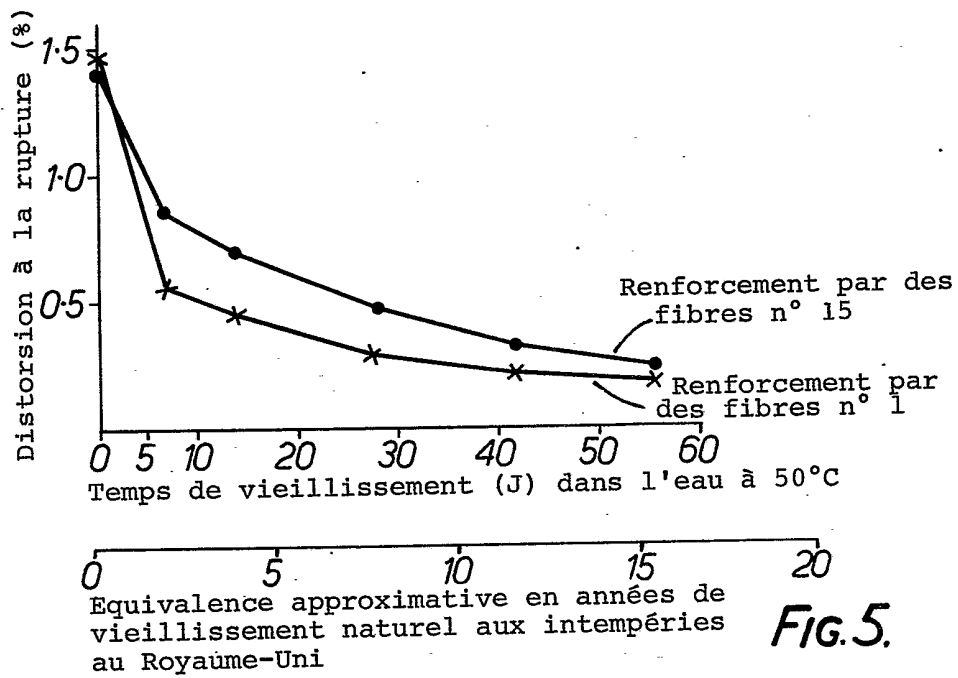
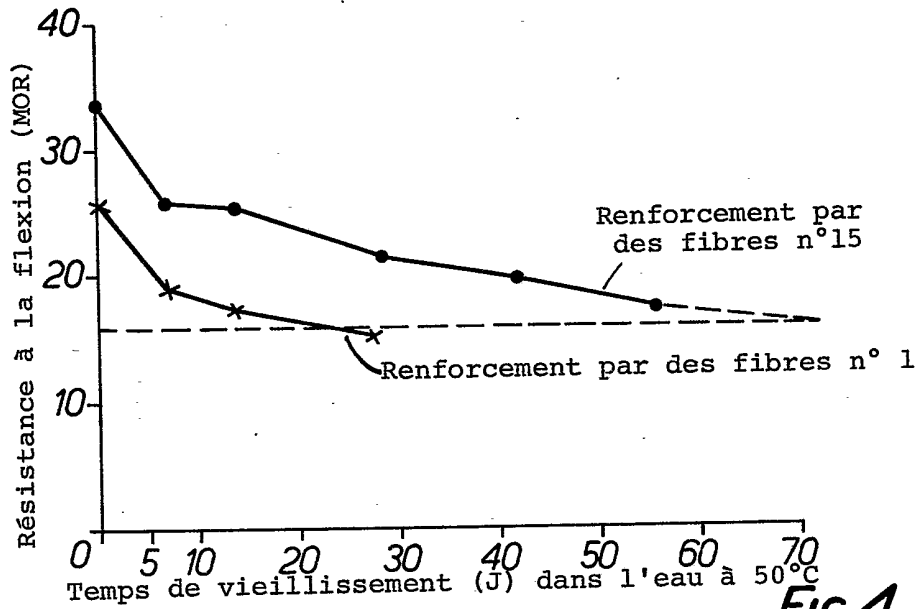


Fig. 2.





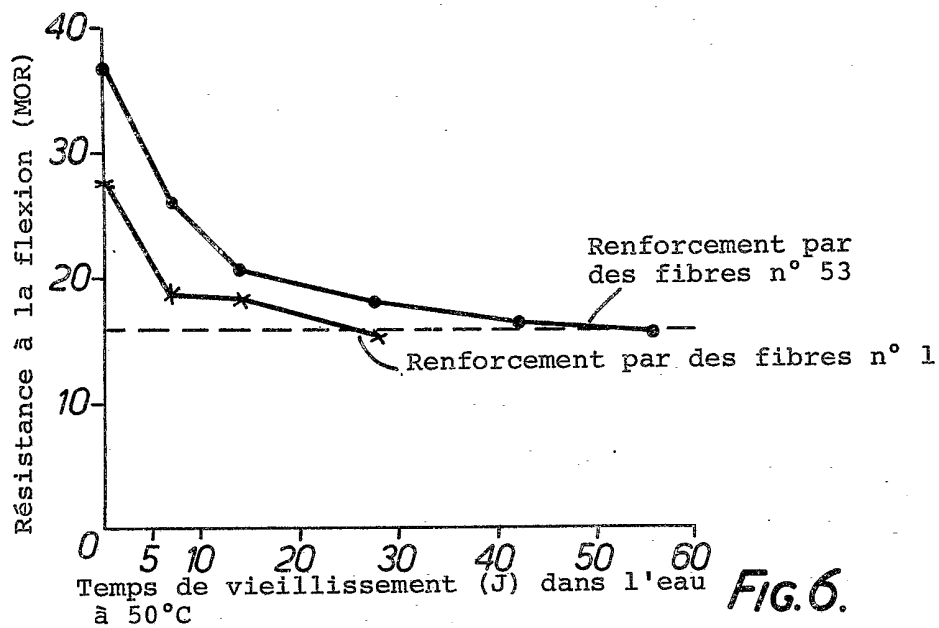


Fig. 6.

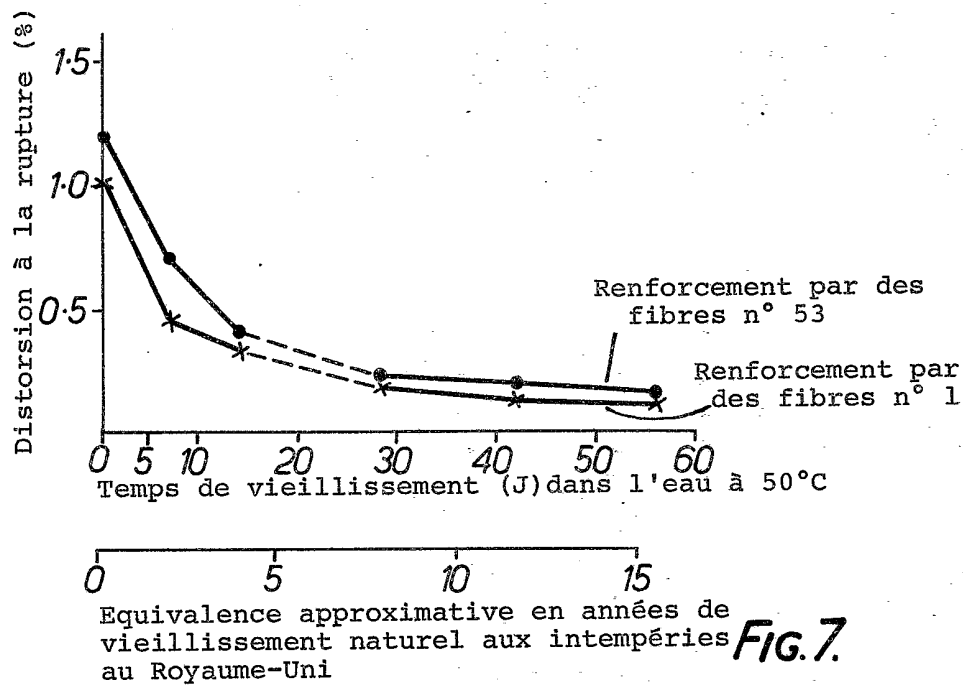


Fig. 7.