

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

2/88

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par M^{me} **YAGOUB née KSIRET Fouzya**

Ingénieur E.N.P.

pour l'obtention du diplôme de MAGISTER EN GENIE CHIMIQUE

S U J E T

TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE PLAT

Soutenu le 24 Mars 1988 devant le jury composé de :

Monsieur	S. E. CHITOUR	Professeur	E.N.P.	Président
Monsieur	H. KERDJOUJ	Professeur	U.S.T.H.B.	Examineur
Monsieur	R. KERBACHI	Maître de Conférences	E.N.P.	Examineur
Madame	R. DERRICHE	Chargée de Cours	E.N.P.	Examinatrice
Monsieur	R. BELABBES	Professeur	E.N.P.	Rapporteur
Monsieur	A. BEROUAL	Docteur D'état	E.N.P.	Invité
Monsieur	S. BELAIDOUNI	Directeur Général	E.D.I.C.	Invité

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par M^{me} **YAGOUB née KSIRET Fouzya**

Ingénieur E.N.P.

pour l'obtention du diplôme de MAGISTER EN GENIE CHIMIQUE

S U J E T

TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE PLAT

Soutenue le 24 Mars 1988 devant le jury composé de :

Monsieur	S. E. CHITOUR	Professeur	E.N.P.	Président
Monsieur	H. KERDJOUDJ	Professeur	U.S.T.H.B.	Examineur
Monsieur	R. KERBACHI	Maître de Conférences	E.N.P.	Examineur
Madame	R. DERRICHE	Chargée de Cours	E.N.P.	Examinatrice
Monsieur	R. BELABBES	Professeur	E.N.P.	Rapporteur
Monsieur	A. BEROUAL	Docteur D'état	E.N.P.	Invité
Monsieur	S. BELAIDOUNI	Directeur Général	E.D.I.C.	Invité

Le présent travail a été effectué au département de Chimie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger .

Qu'il me soit permis de remercier Mr D. LYAKOV , maitre de conférences à l'Institut de Technologie Minérale de Sofia , d'avoir proposé ce sujet. Ses conseils éclairés m'ont été d'une aide inestimable .

Je tiens également à remercier Mr R. BELABRES , professeur à l'E.N.P. qui par ses remarques avisées a grandement contribué à cette étude .

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Mr S.E. CHITOUR , professeur à l'E.N.P. , en acceptant de présider ce jury .

Je remercie Mr H. KERDJOUJ , professeur à l'U.S.T.H.B. , d'avoir bien voulu juger ce travail . Il en est de même pour Mr R. KERBACHI , maitre de conférences à l'E.N.P. , et Mme R. BERRICHE , chargée de cours à l'E.N.P. .

Mes remerciements vont aussi à Mr A. BAHOUAL , docteur d'état à l'E.N.P. , et Mr S. BELAIDOUNI , directeur général de l'E.D.I.C. , pour leur participation à ce jury .

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mr J. HERTZ , professeur et directeur du laboratoire de thermodynamique métallurgique de l'Université de Nancy I , pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et sans lequel les analyses sur microsonde automatisée n'auraient pas été possibles . Je remercie également toute l'équipe de ce même laboratoire, et plus particulièrement Mr J.P. HILGER, pour leur disponibilité .

Je ne saurais oublier également :

Mr M. TABBET , docteur 3ème cycle à l'Université de Constantine , qui m'a reçu dans son laboratoire de physique du solide , ainsi que Mr A. HARABI et Melle KORICHI qui m'ont apporté leur concours pour la microsonde et le microscope électronique à balayage ,

Mme L. IGUERTSIRA , qui m'a fait bénéficier des possibilités d'analyse du laboratoire de la Pharmacie Centrale Algérienne ,

Mr SALHI pour les mesures de microdureté qu'il a effectué .

Enfin que tous ceux et celles , enseignants - secrétaire - reprographe qui ont de près ou de loin contribué à ce mémoire , y trouvent l'expression de ma profonde gratitude .

T A B L E

D E S

M A T I E R E S

" Précieux de jour , pour nous permettre de profiter
derrière nos vitres , même par temps froid , de la
lumière solaire , sans laquelle il n'est pas de
développement harmonieux de l'organisme , le verre ,
à l'abri duquel s'allume et brille la lumière
électrique à incandescence , nous est , par la
même absolument indispensable pendant la nuit "

C. DUVAL , " Le verre " , Que sais-je ? ,

p 122 .

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
 <u>P A R T I E T H E O R I Q U E</u>	
CHAPITRE I : " Généralités sur le verre "	3
I-1 / Composition et structure du verre	3
I-1-1 / Composition du verre	4
I-1-2 / Structure du verre	4
I-2 / Propriétés des verres	8
I-2-1 / Propriétés mécaniques	8
I-2-2 / Propriétés optiques	9
I-2-3 / Propriétés thermiques	9
I-2-4 / Propriétés chimiques	10
I-3 / Fabrication du verre plat industriel	10
I-3-1 / Elaboration	11
I-3-2 / Mise en forme	12
CHAPITRE II : " Traitements de surface "	16
II-1 / Etat de surface	16
II-2 / Traitements superficiels	17
II-2-1 / Revêtement	20
II-2-2 / Trempe	21

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

CHAPITRE III : " Revêtement oxydo-métallique "	25
III-1 / Appareillage et conditions opératoires	25
III-1-1 / Appareillage	25
III-1-2 / Conditions opératoires	26
III-2 / Résultats et discussions	30
III-2-1 / Revêtements obtenus	30
III-2-2 / Influence des paramètres	34
III-2-3 / Combinaison de deux sels	43
CHAPITRE IV : " Trempe chimique "	48
IV-1 / Appareillage et conditions opératoires	48
IV-1-1 / Appareillage	48
IV-1-2 / Conditions opératoires	49
IV-2 / Résultats et discussions	55
IV-2-1 / Tests mécaniques	55
IV-2-2 / Tests chimiques	57
IV-2-3 / Etude de la coloration	60
IV-2-4 / Etude de la diffusion	75
CONCLUSION	87

ANNEXES

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

T A B L E D E S F I G U R E S

CHAPITRE I

- Fig. I-1 : Représentation de la silice .
 (a) cristal , (b) verre 7
- Fig. I-2 : Représentation schématique d'un verre sodo-silicique . . . 7
- Fig. I-3 : Procédé de fabrication de la glace par laminage 13
- Fig. I-4 : Procédés de fabrication du verre par étirage.
 (a) FOURCAULT , (b) PITTSBURGH , (c) LIBBEY-OVENS 13
- Fig. I-5 : Schématisation du procédé de fabrication du verre flotté . 15

CHAPITRE II

- Fig.II-1 : Différents volumes d'émission de R X et d'électrons 19

CHAPITRE III

- Fig.III-1: Courbes d'absorption des revêtements obtenus 31
- Fig.III-2: Influence de la température de traitement .
 (a) par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, (b) par FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ 35
 (c) par $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 36
- Fig.III-3: Influence du temps de traitement .
 (a) par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, (b) par FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ 38
 (c) par $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 39
- Fig.III-4: Influence de la concentration .
 (a) du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, (b) du FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ 41
 (c) du $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 42
- Fig.III-5: Courbes de densité optique en fonction de la concentration pour les différents sels métalliques utilisés 44
- Fig.III-6: Effet de l'addition du chlorure stanneux 46

CHAPITRE IV

- Fig. IV-1 : Influence du type de verre traité au nitrate d'argent . . 61
- Fig. IV-2 : Coloration du verre flotté (fi) par $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 61
- Fig. IV-3 : Courbes de densité optique en fonction du temps à différentes températures pour le verre flotté (fi) traité au nitrate d'argent 65
- Fig. IV-4 : Courbes de densité optique en fonction du temps à différentes températures pour le verre flotté (fs) traité au nitrate d'argent 68
- Fig. IV-5 : Courbes de densité optique en fonction du temps à différentes températures du verre à vitres traité au nitrate d'argent 69
- Fig. IV-6 : Courbes de densité optique en fonction du temps à différentes températures pour le verre flotté (fi) traité au sulfate de cuivre pentahydraté 71
- Fig. IV-7 : Coloration obtenue par traitement simultané du verre flotté (fi) par deux ions 73
- Fig. IV-8 : Profil d'échange Ag-Na pour le verre flotté (fi) 77
- Fig. IV-9 : Profil d'échange Ag-Na pour le verre flotté (fs) 77
- Fig. IV-10: Profil d'échange Ag-Na pour le verre à vitres 78
- Fig. IV-11: Profil d'échange Cu-Na pour le verre flotté (fi) 78
- Fig. IV-12: Profils de concentration lors du traitement par deux ions .
(a) CuCl , (b) AgCl , (c) $\text{CuCl} + \text{AgCl}$ 80

T A B L E A U X

CHAPITRE I

- Tab. I-1 : Composition en % pondérale de quelques verres industriels . . . 5

CHAPITRE II

- Tab. II-1 : Principales techniques d'études des zones superficielles des verres 18

CHAPITRE III

- Tab. III-1 : Liste des bois métalliques utilisés pour la synthèse des revêtements 28

- Tab. III-2 : Températures d'ébullition et chaleurs de vaporisation des solvants utilisés 28

- Tab. III-3 : Différentes combinaisons de sels métalliques utilisés . . . 29

CHAPITRE IV

- Tab. IV-1 : Sels utilisés lors de la cémentation 51

- Tab. IV-2 : Valeurs de microdureté obtenues 56

- Tab. IV-3 : Classes hydrolytiques observées après trempe chimique . . . 58

- Tab. IV-4 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (f₁) traité par le nitrate d'argent à différentes températures 64

- Tab. IV-5 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (f₂) traité au nitrate d'argent à différentes températures 67

- Tab. IV-6 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre à vitres traité au nitrate d'argent à différentes températures 67

- Tab. IV-7 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fi) traité au sulfate de cuivre pentahydraté à différentes températures 70
- Tab. IV-8 : Valeurs de coefficients de diffusion pour Cu et Ag 81
- Tab. IV-9 : Valeurs de coefficients de diffusion en fonction de la concentration 83

ABBREVIATIONS UTILISEES

- D.O. : Densité optique .
R.X. : Rayons X .
V.F. : Verre flotté .
V.F. (I) : Verre flotté face inférieure .
V.F. (S) : Verre flotté face supérieure .
V.V. : Verre à vitres .

SYMBOLES UTILISEES

- C : Concentration .
 C_0 : Concentration initiale .
 C_1 : Concentration à profondeur fixée .
D : Coefficient de diffusion .
 D_{Ag} : Coefficient de diffusion de l'argent .
 D_{Cu} : Coefficient de diffusion du cuivre .
e : Epaisseur de lame .
E : Coefficient d'extinction .
E : Energie d'excitation .
 E_0 : Energie seuil d'excitation .
H : Microdureté .
 ΔH^0 : Chaleur de vaporisation .
I : Intensité du rayon lumineux émergent .
 I_0 : Intensité du rayon lumineux incident .
 I' : Nombre de coups par seconde .
J : Flux de l'espèce diffusante .
 λ : Longueur d'onde .
t : Température .
 t_g : Température de transition vitreuse .
 t_D : Température de décomposition .
T : Transmission optique .
 τ : Temps .
x : Profondeur de pénétration .

I N T R O D U C T I O N

Durant les deux dernières décennies , la technologie et la science du verre se sont développées de manière considérable . C'est ainsi qu'ont pu être réalisées certaines applications fines notamment en optique et en électronique .

Le verre est connu pour sa bonne tenue aux agents atmosphériques mais sa faible résistance mécanique en fait un matériau fragile .

L'importance de ce matériau dans notre pays , illustrée par la mise en place de deux unités de production à Oran et Jijel , a suscité notre intérêt . Aussi , dans notre étude , notre choix s'est porté sur les traitements superficiels qui donnent la possibilité de modifier dans une large gamme les propriétés du verre indépendamment de sa composition et de son épaisseur .

Les verres étudiés proviennent de l'entreprise nationale E.N.A.V.A. , l'un de l'unité de production d'Oran , l'autre de la miroiterie de Thénia , ce dernier étant importé . Ces deux verres sont de type silico-sodo-calcique , le premier étiré par la méthode classique et le second obtenu par le procédé Float .

Nous avons retenu deux méthodes de traitement de surface à savoir le revêtement oxydo-métallique et la trempe chimique .

Le revêtement oxydo-métallique est utilisé industriellement pour influencer sur les propriétés optiques . La trempe chimique , quant à

elle , permet d'améliorer les résistances mécanique et chimique et d'obtenir une coloration au contact des sels d'argent ^{et}/_{ou} de cuivre .

Notre travail a consisté en l'étude de l'influence de différents paramètres sur ces traitements , l'on citera entre autres la température et le temps de traitement .

P A R T I E

T H E O R I Q U E

CHAPITRE I :

- GENERALITES SUR LE VERRE -

I-1 / COMPOSITION ET STRUCTURE DU VERRE .

I-2 / PROPRIETES DES VERRES .

I-3 / FABRICATION DU VERRE PLAT INDUSTRIEL .

Le verre , première substance synthétique connue , a conquis une place de choix dans les technologies modernes . De plus , l'amélioration de ses propriétés superficielles permet d'élargir davantage ses domaines d'applications .

Avant d'aborder les traitements de surface , il est utile de rappeler la composition , la structure et les propriétés les plus importantes du verre ainsi que ses modes de fabrication .

I-1 / COMPOSITION ET STRUCTURE DU VERRE :

Le nombre croissant de systèmes susceptibles de former un verre rend difficile la formulation de sa définition . Ainsi , les verres métalliques , les verres chalcogénures et autres ont montré que le domaine de vitrification n'était pas uniquement limité aux seuls verres d'oxydes [1,2] . Néanmoins , une définition qui caractérise l'état vitreux [3] peut être énoncée comme suit :

" Le verre est un solide non cristallin , présentant le phénomène de transition vitreuse " .

Cette définition a le mérite de regrouper toutes les méthodes d'obtention d'un état vitreux , à savoir un refroidissement brutal à partir d'un liquide , un dépôt à partir de solution organique ,

Dans cette étude , l'intérêt sera porté essentiellement sur les verres d'oxydes à cause de leur importance pratique .

I-1-1 / Composition du verre :

Le verre n'est pas une combinaison chimique , mais il se compose en général de groupes d'oxydes qui conditionnent par leur genre et leur qualité les propriétés caractéristiques du verre [4,5].

On distingue les oxydes formateurs du réseau qui en se solidifiant à l'état vitreux , provoquent la solidification vitreuse de la matière fondue (oxydes de silicium , de bore , de germanium , de phosphore , ...) .

Il existe aussi des oxydes dits modificateurs du réseau qui agissent comme fondant et abaissent la température de fusion du verre (oxydes d'alcalins) ou qui modifient les propriétés du verre (oxydes d'alcalino-terreux) .

A ces deux sortes d'oxydes , nous pouvons leur associer des additifs qui peuvent servir lors de la fabrication du verre tel l'oxyde arsénieux , ou pour colorer le verre en volume comme l'oxyde cuivrique [6].

Le tableau I-1 résume quelques compositions de verres usuels .

I-1-2 / Structure du verre :

La structure du verre n'est pas liée à sa composition chimique uniquement , mais dépend étroitement du traitement thermique opéré lors de la solidification .

En matière de structure , il existe deux hypothèses à savoir la théorie des cristallites et celle du réseau désordonné . La théorie

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO	Fe ₂ O ₃
Verre plat (à vitres ou à glaces)	72,5	---	01,5	13,0	00,3	09,3	03,0	---	00,1
Verre à bouteilles	73,0	---	01,0	15,0	---	10,0	---	---	00,05
Verre pour ampoules électriques	73,0	---	01,0	16,0	00,6	05,2	03,6	---	---
Verre borosilicate (Pyrex)	80,6	12,6	02,2	04,2	---	00,1	00,05	---	00,05
Verre aluminosilicate (fibres)	54,6	08,0	14,8	00,6		17,4	04,5	---	---
Verre "cristal"	55,5	---	---	---	11,0	---	---	33,0	---
Verre d'optique (Flint lourd)	28,0	---	---	01,0	01,0	---	---	70,0	---

Tableau : I-1 - Composition en % pondéraux de quelques verres industriels [3] .

des cristallites a été élaborée en 1921 par LEBEDEV [7] qui en étudiant les spectres de rayons X des verres , a montré l'existence de microcristaux . De nouveaux résultats expérimentaux [8] ont permis de formuler l'hypothèse que les verres contiennent des monocristaux , dénommés cristallites , formés de composés bien définis . Cette théorie n'est cependant valable que pour les verres simples à un seul constituant .

La théorie du réseau désordonné est quant à elle basée sur l'aptitude qu'ont certains oxydes à prendre l'état vitreux . Les cations de ces oxydes appelés formateurs sont fortement chargés et sont entourés par trois ou quatre ions oxygènes en coordination triangulaire ou tétraédrique .

ZACHARIASEN [9] en énonçant ces règles en 1932 , montra que les motifs de répétition sont sensiblement les mêmes dans le cristal que dans la matière vitreuse , sauf qu'ils sont désordonnés , sans symétrie ni régularité . La figure I-1 donne une représentation schématique dans le plan , de la structure de la silice à l'état cristallin - figure I-1-a- et à l'état vitreux - figure I-1-b - . Dans ce cas , les atomes de silicium sont toujours liés au même nombre d'oxygènes , mais l'ordre à grande distance n'existe plus [10] .

Pour les verres à plusieurs composants , obtenus par fusion d'un mélange d'oxydes , la structure est semblable à celle des oxydes formateurs à l'état vitreux , à la différence que les gros cations à faible charge sont distribués au hasard dans les interstices du réseau . Ils sont appelés modificateurs de réseau . Une illustration de la structure d'un verre sodo-silicique est représentée sur la figure I-2 .

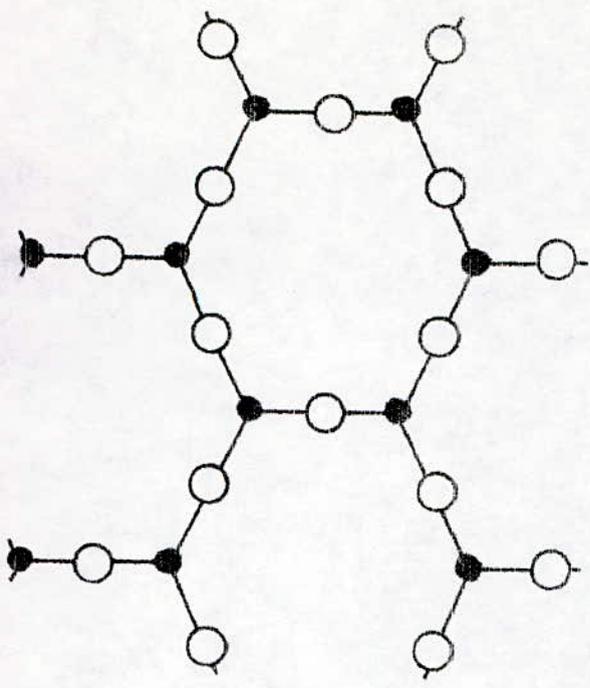


Figure I-1-a : Représentation schématique de la silice à l'état cristallin [4] .

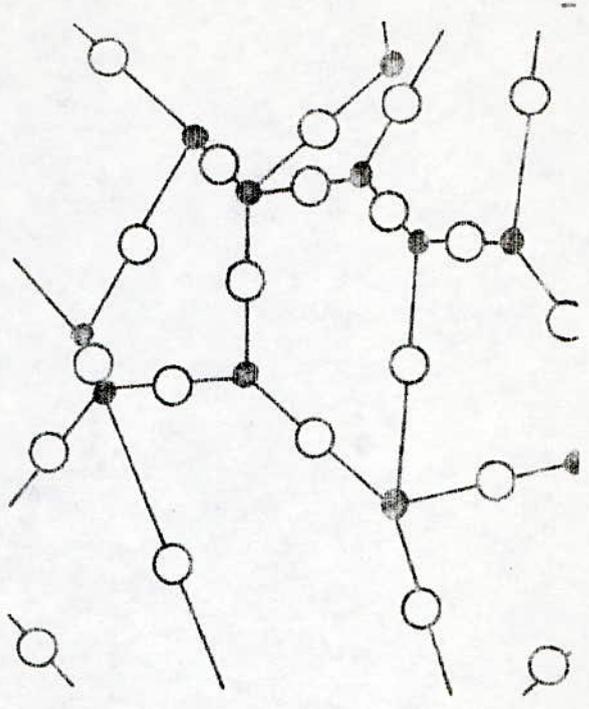


Figure I-1-b : Représentation schématique de la silice à l'état vitreux [4] .

Figure I-1 : Représentation de la silice (a)cristal , (b)verre.

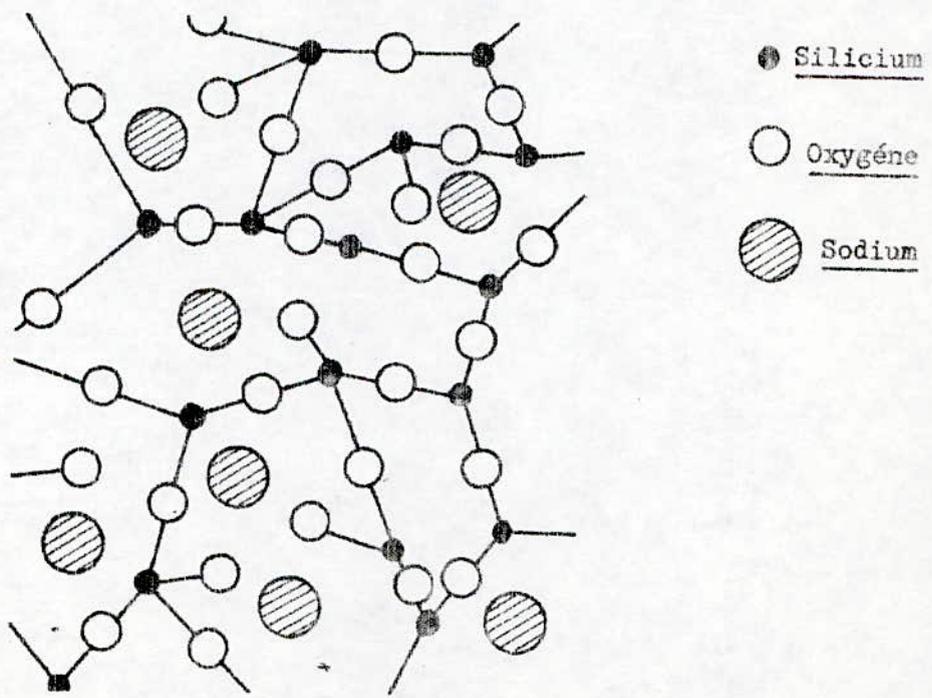


Figure I-2 : Représentation schématique d'un verre sodo-Silicique [4] .

Ces théories ne peuvent être appliquées qu'avec prudence pour certains verres, notamment ceux sans oxygène tels les verres de fluorures, de sulfures, ... [11, 12].

I-2 / PROPRIETES DES VERRES :

Le traitement et l'emploi du verre sont conditionnés par ses propriétés. Pour une même famille de verres, les constantes physiques sont pratiquement des fonctions linéaires des pourcentages en masse des oxydes les constituant. Nous pouvons distinguer les propriétés mécaniques, optiques, thermiques et chimiques [13].

I-2-1 / Propriétés mécaniques :

La densité du verre plat est de 2,5. Néanmoins, elle peut dépasser 5,5 pour les verres riches en oxyde de plomb - PbO -.

La dureté est de 6,5 sur l'échelle de MOHS. Elle est diminuée par la présence d'alcalins et augmentée par la magnésie, l'oxyde de zinc, la baryte et la chaux [14].

On distingue généralement [14] les résistances mécaniques suivantes :

- résistance au choc variant de 0,65 à 1,65 daN / cm^2 .
- résistance à la traction se situant entre 3 et 7 daN / mm^2 .
- résistance à la flexion dont la valeur est de 3,5 à 4 daN / mm^2 et peut être multipliée jusqu'à cinq fois dans le cas des verres trempés thermiquement.
- résistance à la compression qui est de 100 daN / mm^2 environ.

Le coefficient de viscosité croît considérablement quand le verre

passer de la température où il est à l'état liquide à celle où il est pratiquement solide . Le recuit doit être effectué dans un domaine de viscosité de 10^{13} à 10^{16} poises environ .

I-2-2 / Propriétés optiques :

Un verre plan transparent est assimilable à une lame mince à faces parallèles . L'indice de réfraction pour les verres est de l'ordre de 1,5 [13-16] .

Le facteur de transmission T est donné par le rapport de l'intensité lumineuse émergente I à celle de l'intensité incidente I_0 , relativement à une épaisseur de lame x . Il varie avec la longueur d'onde du rayonnement et est souvent exprimé en pourcent suivant la relation :

$$\% T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Pour une épaisseur de quelques millimètres , le facteur de transmission de la plupart des verres incolores a la même valeur dans toute l'étendue du spectre du visible .

Dans le domaine de l'ultraviolet , la transparence dépend étroitement des faibles teneurs en impuretés absorbantes telles le fer , le chrome et le vanadium .

La transmission , élevée pour les longueurs d'onde allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$, diminue très fortement , pour s'annuler au delà de $5 \mu\text{m}$, à cause de la présence d'oxyde de silicium ou silice - SiO_2 - . Une absorption vers $2,5 \mu\text{m}$ est caractéristique des ions hydroxyles OH^- .

I-2-3 / Propriétés thermiques :

Il est à noter que pratiquement toutes les courbes

représentatives des variations de constantes physiques en fonction de la température présentent un coude de transformation dû au réarrangement structural dont le verre est le siège lors de la variation de température [13,14].

La dilatation linéaire est importante car elle intervient de manière déterminante dans les soudures verre-verre ou verre-métal . Elle est exprimée par un coefficient mesurant l'allongement par unité de longueur . Pour une variation de 1°C entre +20 et +220°C , ce coefficient varie de 3 à 12.10^{-6} m / °C .

Les verres sont considérés comme de bons isolants . La conduction thermique augmente avec la température tandis que la résistance au choc thermique dépend principalement de l'état de surface du verre .

I-2-4 / Propriétés chimiques :

L'eau décompose les silicates . La solution alcaline ainsi formée dissout à son tour la silice . Cette attaque est très faible , mais peut dans certains cas provoquer des problèmes [17] .

Les bases décomposent également les silicates . Les acides par contre , accélèrent l'enlèvement de l'alcalin superficiel et réduisent l'action de la solution sur le réseau silicique . C'est surtout l'acide fluorhydrique et ses sels acides qui jouent le rôle essentiel dans l'attaque du verre , et sont intentionnellement utilisés pour la gravure [18] .

I-3 / FABRICATION DU VERRE PLAT INDUSTRIEL :

La quasi-totalité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes . L'aptitude à la vitrification dépend de la proportion entre oxydes formateurs et oxydes modificateurs dans la composition . La

plupart des éléments existent sous forme d'oxydes à l'état naturel tels le sable ou sont fournis par l'industrie sous forme d'oxydes ou de composés susceptibles de se transformer au cours de la fusion .

I-3-1 / Elaboration :

Le cycle d'opérations au cours desquelles le mélange vitrifiable est transformé en verre fondu apte à être mis en four , comprend trois étapes que sont la fusion , l'affinage et la braise [3,4,12,19].

- La fusion : La température est élevée jusqu'à 1300-1400°C pour les verres courants . La composition subit alors diverses transformations complexes : déshydratation , dissociation de carbonates , formations locales de silicates
- L'affinage: Le verre fondu n'est pas homogène ; il contient notamment des bulles de gaz (dioxyde de carbone , dioxyde et trioxyde de soufre) qui se trouvent piégées dans le milieu visqueux . L'affinage consiste à augmenter la température du verre fondu à 1450-1550°C pour diminuer la viscosité . Une agitation mécanique et une insufflation d'air ou de vapeur d'eau par en dessous sont également employées . Des agents affinants tels que le sulfate de sodium et l'oxyde d'arsenic - Na_2SO_4 et As_2O_3 - peuvent être aussi rajoutés .
- La braise : Après l'affinage , le verre présente une viscosité trop faible . La braise consiste alors à le refroidir jusqu'à une température de 1000-1200°C pour faciliter la mise en forme .

I-3-2 / Mise en forme :

La mise en forme du verre plat peut être effectuée de trois manières à savoir le laminage , l'étirage et le flottage [3,5] .

- Le laminage : Suite à la braise , le verre sort du four en coulant de façon continue sur un déversoir . Il passe entre des rouleaux métalliques qui refroidis , permettent de figer le verre en un ruban continu de 3 à 15 mm d'épaisseur . Il est ensuite dirigé vers un tunnel de recuisson pour relâcher les tensions internes . Le doucissage et le polissage ultérieurs permettent d'obtenir la glace , feuille transparente dont les faces sont parfaitement planes et parallèles . Actuellement , la glace fabriquée par ce procédé - Figure I-3 - est concurrencée par le verre flotté dont la qualité approche celle de la glace avec un prix de revient moindre .
- L'étirage : Une plaque solide plongée dans le verre fondu et retirée lentement , permet d'entraîner une quantité de liquide . L'étirage continu sans rupture est obtenu en figeant les bords de la feuille naissante qui constituent une sorte de cadre rigide permettant de stabiliser la largeur de la feuille . Les verres à vitres sont produits par étirage . Les trois variantes de ce procédé sont celles de FOURCAULT - 1904 - , LIEBEX-OVENS - 1917 - et PITTSBURGH - 1925 - (Figures I-4 a, b et c) .

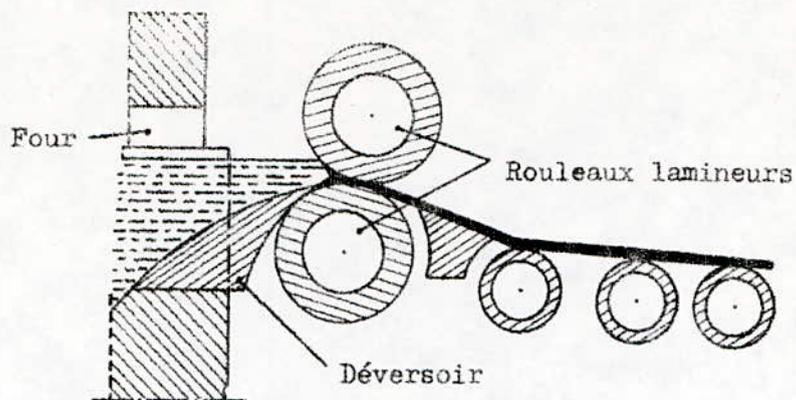


Figure I-3 : Procédé de fabrication de la glace par laminage [4] .

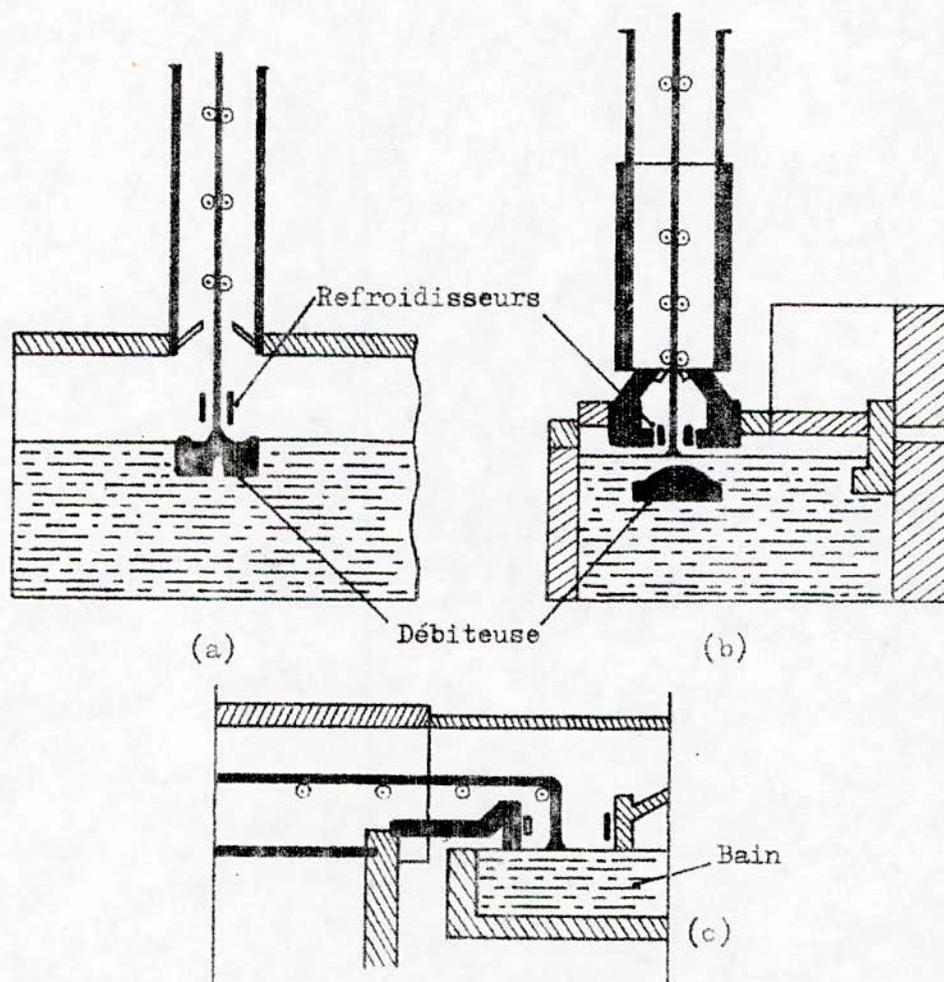


Figure I-4 : Procédé de fabrication du verre par étirage [4].

- a) : Procédé FOURCAULT
- b) : Procédé PITTSBURGH
- c) : Procédé LIBBEY-OVENS

- Le flottage : Le procédé FLOAT - 1959 - a provoqué une véritable révolution dans l'industrie du verre plat . Il consiste à couler directement le verre en fusion sur un bain d'étain liquide . L'équilibre des forces de gravitation et de tensions superficielles produit une feuille d'épaisseur uniforme , voisine de 6,5 mm , et ce quelque soit la largeur de la bande . Des dispositifs spéciaux permettent de réduire l'épaisseur . La feuille quitte le bain pour pénétrer dans le tunnel de recuisson .

Ce procédé - Figure I-5 - permet de produire une qualité de verre ne nécessitant pas de polissage et ayant une qualité optique élevée [20] . Sa production relativement au verre étiré est actuellement de cinq à dix fois plus importante .

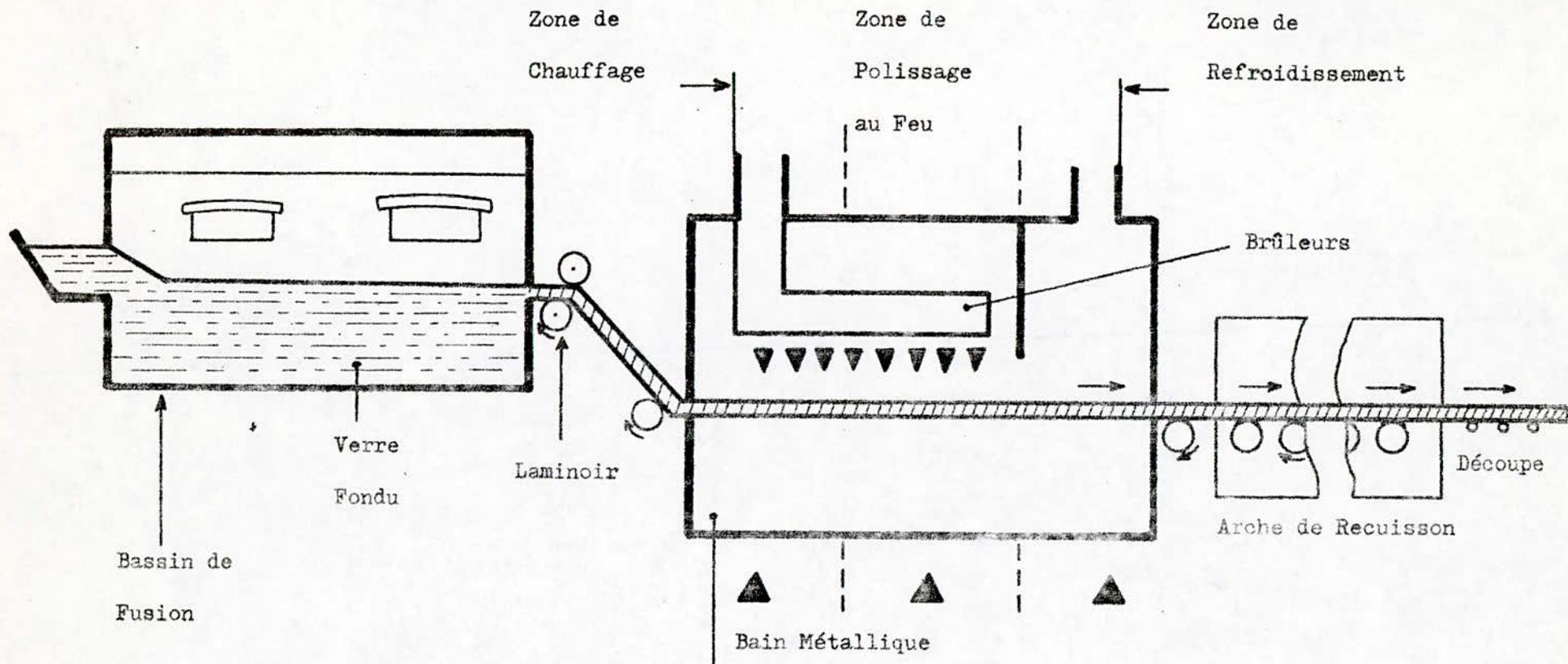


Figure : I-5 - Schématisation du procédé de fabrication du verre flotté [3].

CHAPITRE II :

- TRAITEMENTS DE SURFACE -

II-1 / ETAT DE SURFACE .

II-2 / TRAITEMENTS SUPERFICIELS .

L'utilisation du verre dans les domaines domestiques , industriels et scientifiques est guidée par certains critères dont principalement la résistance chimique aux agents atmosphériques et l'absorption sélective de lumière . Ces qualités sont quelque peu atténuées par la résistance mécanique du verre qui en fait un matériau fragile . Ces propriétés , conditionnées en grande partie par l'état de surface , peuvent être améliorées par des traitements appropriés .

Dans ce chapitre , nous montrons l'impact de l'état de surface sur certaines propriétés du verre et l'opportunité des traitements superficiels .

II-1 / ETAT DE SURFACE :

Si la surface est le siège de fissures , la résistance mécanique diminue fortement . C'est ainsi que cette résistance peut atteindre en pratique des valeurs jusqu'à soixante fois plus faibles que la valeur théorique [21,22] ; en effet , sous l'action d'une contrainte d'extension , une faille superficielle peut entraîner la fracture du verre. La prévention de telles fractures peut être assurée par des traitements superficiels adéquats [22-28] .

La résistance chimique quant à elle , est liée principalement à la composition chimique superficielle . La présence d'alcalins dans

les verres multicomposés les rend plus sensibles aux attaques chimiques . Cette sensibilité peut être diminuée , soit en protégeant la surface , soit en l'appauvrissant superficiellement en alcalins , par différents traitements [22,29].

La maîtrise des méthodes de traitements est restée limitée jusqu'au début des années soixante-dix . En effet , l'analyse des couches superficielles s'opérait par des voies chimiques qui ne permettaient pas de suivre les variations rapides des propriétés .

Grâce aux techniques modernes actuelles , la caractérisation de la surface a pu évoluer . Le tableau II-1 présente les techniques les plus importantes et les plus utilisées de nos jours . Le choix de la technique d'analyse est avant tout guidé par la profondeur d'analyse , comme le montre la figure II-1 [3,29,30] .

Il est à noter que les méthodes faisant intervenir les particules chargées posent des problèmes d'interprétation , dans les cas des verres , à cause de l'accumulation des charges [31,32].

II-2 / TRAITEMENTS SUPERFICIELS :

Les traitements superficiels donnent la possibilité de modifier certaines propriétés du verre indépendamment de sa composition chimique .

Parmi les traitements classiques , si le sablage , l'écaillage et la gravure à l'acide fluorhydrique ont des applications limitées , le revêtement , lui , occupe une place de choix dans le domaine industriel .

Le revêtement est surtout utilisé sur les verres plats à usage

METHODES D'ANALYSES	EXCITATION	EMISSION	PROFONDEUR D'ANALYSE
Fluorescence X	Photons	Photons	10 μm
Microsonde électronique	Electrons	Photons	1,5 μm
Microscope électronique à balayage	Electrons	Electrons	1,5 μm
Microscope électronique à transmission	Electrons	Electrons	
Ellipsométrie	Photons	Photons	10 - 1000 Å
Spectrométrie des photo- électrons	Photons	Electrons	5 - 20 Å
Spectrométrie Auger	Electrons	Electrons	5 - 20 Å
Spectrométrie de masse des ions secondaires	Ions	Ions	5 - 20 Å

Tableau II-1 : Principales techniques d'étude des zones superficielles des verres [29].

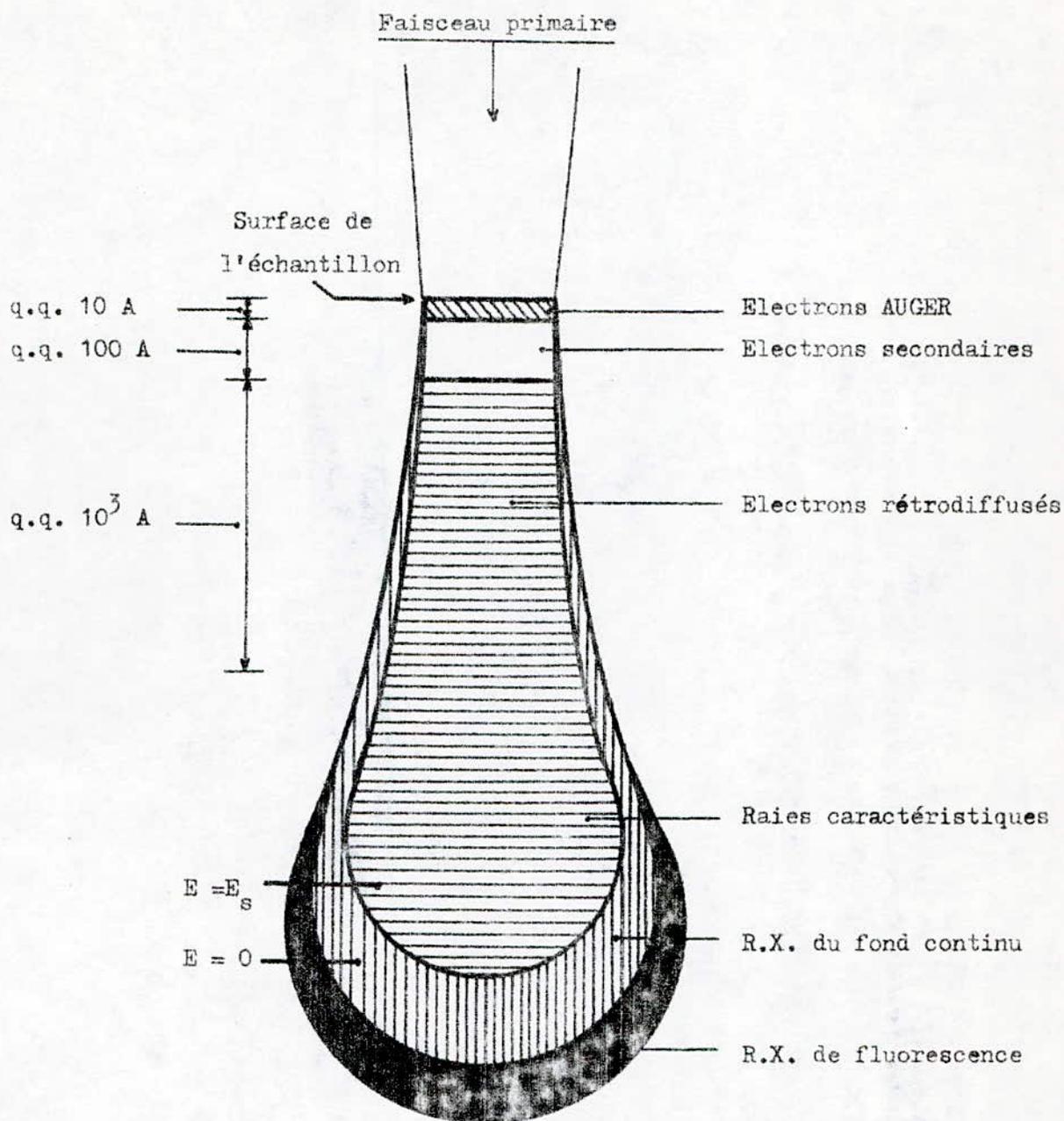


Figure : II-1 - Différents volumes d'émission de Rayons X et d'électrons [30].

E = Energie d'excitation ;

E_s = Energiè seuil d'excitation de la raie caractéristique considérée .

de vitres , vitrines Il est destiné à améliorer principalement les propriétés optiques . Néanmoins , d'autres traitements basés essentiellement sur la trempe ont eu pour but le renforcement mécanique du verre .

II-2-1 / Revêtement :

Les revêtements sont généralement des films métalliques ou d'oxydes de métaux qui sont déposés sur la surface du verre en vue d'améliorer ses propriétés notamment optiques , électriques , chimiques

Il existe plusieurs modes d'obtention de ces revêtements , dont les plus usités sont la métallisation sous vide et la pulvérisation ou l'immersion dans des solutions de sels métalliques .

Le revêtement oxydo-métallique joue un rôle très important par le fait que plusieurs oxydes ont une absorption sélective dans la région du visible du spectre de la lumière .

Actuellement , sur la base du revêtement oxydo-métallique ont été créés plusieurs types de verres tels les verres protecteurs de chaleur , les verres réfléchissants ou semi-réfléchissants , les verres conducteurs ,A cause de leur utilisation intensive dans les panneaux , immeubles , ... , les procédés de synthèse de ces revêtements sont généralement protégés par des brevets [33-36] . Les phénomènes qui contrôlent ces procédés ne sont donc pas vulgarisés . Néanmoins , il est à retenir que le paramètre le plus important est la température qui doit être élevée pour favoriser la synthèse du revêtement et lui assurer une bonne adhérence mais ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse [37] .

II-2-2 / Trempe :

La trempe thermique et la trempe chimique permettent d'améliorer les propriétés du verre , principalement celles mécaniques et chimiques .A l'aide de ces deux traitements , un état de mise en compression des couches superficielles est atteint [3,13,22] .

La trempe thermique consiste à chauffer jusqu'à une température voisine du point de ramollissement l'objet en verre façonné sous sa forme définitive , puis à le sortir du four et à refroidir rapidement sa surface . La trempe des objets minces n'est donc pas praticable .

Le but de la trempe chimique est quant à lui de modifier la nature chimique des couches superficielles sous l'effet de la température . Pour les verres silico-sodocalciques , il existe divers procédés , parmi lesquels le renforcement par soudure , la désalcalinisation et l'échange ionique .

Le renforcement par soudure ou procédé SCHOTT consiste à souder le verre à renforcer à un autre verre de coefficient de dilatation thermique plus faible . En se refroidissant , les couches superficielles se contractant moins seront donc mises en compression [3] .

La désalcalinisation est une méthode traitant les verres ,soit dans une atmosphère gazeuse de dioxyde de carbone ou de dioxyde ou trioxyde de soufre , soit dans une solution acide . Les couches sont alors appauvries en sodium et posséderont un coefficient de dilatation thermique plus faible . Elles seront donc mises en compression [3,22] .

L'échange ionique est réalisé par immersion de l'échantillon à traiter dans un sel fondu , ou par mise en contact de ce verre avec

une pâte contenant le sel . Les cations diffusent depuis le sel vers la surface et occupent les sites libérés par les cations alcalins du verre qui migrent en sens inverse [22,38,39] .

La trempe chimique associée à un échange d'ions fut mise en oeuvre pour la première fois par HOOD et STOOKEY [40] dans le cas de l'échange sodium-lithium , et par KESTLER [41] pour l'échange sodium-potassium . Depuis , l'échange alcalins-alcalins dans différents types de verres a fait l'objet de plusieurs travaux [27,42-46] .

Certains chercheurs se sont intéressés au renforcement mécanique ou chimique des couches superficielles [42-46] .

Dans le cas d'échange du sodium avec l'argent ^{et}/ou le cuivre, une coloration est obtenue [47-52] . L'échange sodium-ion colorant a été comparé à l'échange alcalin-alcalin dans les verres . Dans ce cas , des auteurs ont étudié le mécanisme de formation de centres de couleurs [53-58] .

D'autres recherches ont traité de l'équilibre et de la cinétique d'échange [57-61] . La détermination des coefficients de diffusion à partir de profils de concentration a également été entreprise [62-68] . Les résultats montrent pour une température donnée , une variation sensible de ce coefficient avec la composition du verre , la méthode de traitement et le type de sel utilisé .

L'objectif visé lors de cette recherche étant d'améliorer les propriétés de surface du verre plat , notamment optiques - coloration - , mécaniques et chimiques , nous avons axé nos expériences sur les méthodes nous permettant d'y parvenir .

Sur la base de l'analyse des travaux entrepris dans ce domaine nous avons sélectionné deux méthodes de traitements , à savoir le revêtement oxydo-métallique par pulvérisation et la trempe chimique par échange d'ions , et ce pour les raisons suivantes :

- La méthode d'obtention d'un revêtement oxydo-métallique par pulvérisation sur un verre plat a été retenue à cause de ses nombreuses applications industrielles . Notre but dans ce cas , a été principalement de rechercher l'obtention d'un revêtement coloré , adhérent et uniforme .
 - La trempe chimique par échange d'ions ou cémentation , permet elle aussi d'obtenir une coloration dans le cas des sels à base d'argent ^{et}/_{ou} de cuivre . Le principe de cette méthode est de changer la nature des couches superficielles , améliorant ainsi de manière sensible la résistance mécanique . Nous nous sommes alors proposé d'évaluer cette dernière . Nous avons également testé la résistance chimique , vu l'appauvrissement des couches superficielles du verre en alcalins .
- La coloration a été observée visuellement , néanmoins l'impres-

sion de couleur étant une sensation subjective , nous avons appuyé nos observations par l'enregistrement des courbes spectrales d'absorption qui , elles , sont bien définies , et ce par spectrophotométrie U.V.-visible .

Lors de l'étude de la diffusion , la microsonde électronique a permis le tracé des profils des espèces migratrices . Enfin , l'observation de la couche traitée a été faite par microscopie optique .

CHAPITRE III :

- REVETEMENT OXYDO-METALLIQUE -

III-1 / APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES .

III-2 / RESULTATS ET DISCUSSIONS .

Le but de ce traitement est de synthétiser un revêtement protecteur et ayant une absorption sélective dans le domaine du visible . Ce revêtement doit être adhérent , homogène et à structure finie . Nous avons choisi , pour réaliser ce traitement , une méthode qui consiste à pulvériser la solution d'un sel métallique sur la surface préalablement chauffée du verre . Cette méthode a plusieurs avantages , à savoir la rapidité du traitement , la simplicité des installations et la possibilité du recuit parallèlement .

Dans un premier temps , nous avons recherché les sels métalliques permettant d'aboutir à la synthèse d'un revêtement . Puis , nous avons étudié l'influence des paramètres température et temps de traitement , ainsi que la concentration du sel sur le revêtement . Enfin , des combinaisons de sels métalliques ont été testées pour l'obtention d'un même revêtement .

III-1 / APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES :

III-1-1 / Appareillage :

Nous avons utilisé les appareils suivants :

- Four électrique à plaques de marque HERAUS - MR 170 .
- Etuve électrique HERAUS-LKTFU .
- Balance analytique de marque METTLER - AB 7 .

Nous nous sommes également servis de coupe-verre grugeoir

- à molettes - et d'un pistolet à peinture .

III-1-2 / Conditions opératoires :

Les études préliminaires ont consisté en une recherche de sels métalliques en vue d'obtenir un revêtement , puis à choisir un solvant adéquat et à déterminer les domaines de variation des paramètres . Enfin , les additions de deux sels ont été traitées .

Afin de mener à terme ces études , nous avons tout d'abord choisi le type de verre , à savoir le verre silico-sodo-calciqne ou plus communément dénommé verre à vitres . Des plaques de ce verre ont été découpées au laboratoire à l'aide d'un coupe-verre selon les dimensions (35x50) mm² , l'épaisseur du verre étant de 3 mm . Ensuite , ces plaques ont été nettoyées à l'aide d'une eau savonneuse , puis dégraissées à l'alcool éthylique et enfin à l'eau distillée . Séchées à l'étuve , elles ont été alors introduites dans un four porté à la température t de traitement désirée qui varie de 400°C à 600°C . Au bout de vingt minutes environ , durée suffisante pour atteindre l'équilibre thermique , les plaques ont été retirées puis arrosées au moyen d'un pistolet à peinture , durant un temps de traitement τ ; ce pistolet contenant une solution de concentration C donnée d'un sel métallique , dans un solvant convenable .

Nous avons alors laissé refroidir les échantillons traités , qui ont été inspectés visuellement pour apprécier l'adhérence , l'uniformité du revêtement et sa coloration .

La recherche de sels métalliques permettant d'avoir des revêtements colorés s'est basée sur les éléments utilisés pour colorer le verre en volume . Cette coloration est obtenue par addition de sels de ces

éléments dans le mélange vitrifié avant la fusion . Les éléments de transition tels le cuivre , le chrome et le cobalt [69-72] sont à la base de l'absorption du verre dans le visible , à cause des électrons des couches d qui sont facilement excitables .

Nous avons alors considéré les sels de ces différents éléments , donnés dans le tableau III-1 , que nous avons dissous dans un solvant .

Nous avons retenu les solvants usuels : eau , éthanol , méthanol . Nous avons remarqué que le solvant influait sur la qualité du revêtement tout particulièrement sur l'uniformité et l'épaisseur du film .

En effet , la chaleur de vaporisation du solvant joue un rôle important lors de la synthèse du revêtement . Le tableau III-2 regroupe les températures d'ébullition et les chaleurs de vaporisation des solvants utilisés . Nous nous sommes proposés d'effectuer divers essais pour le nitrate cuivrique dans un solvant binaire - eau + éthanol , eau + méthanol , éthanol + méthanol - et ceci dans différents rapports volumiques . Le solvant le plus approprié est le mélange équi-volumique eau + éthanol , qui permet d'obtenir un revêtement à structure fine et ne présentant pas de fissures . Ce solvant a été adopté pour l'étude des revêtements à base d'un seul sel métallique . Néanmoins , la dissolution du chlorure d'antimoine et du chlorure stanneux a présenté quelques difficultés dans le solvant cité . Une addition d'acide chlorhydrique a permis d'éviter la formation d'une solution pâteuse pour le chlorure d'antimoine . Dans le cas du chlorure stanneux , le solvant adéquat a été un mélange équi-volumique éthanol - méthanol .

La température étant le paramètre déterminant lors de la pyrolyse

N°	Désignation des produits	
01	Acétate de cobalt II	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
02	Nitrate de cobalt II	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
03	Chlorure de chrome III	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
04	Nitrate de chrome III	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
05	Acétate de cuivre II	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
06	Nitrate de cuivre II	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
07	Chlorure de fer II	FeCl_2
08	Chlorure de fer III	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
09	Nitrate de fer III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10	Nitrate de manganèse II	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11	Acétate de nickel II	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12	Chlorure de nickel II	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13	Nitrate de nickel II	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tableau III-1 : Liste des sels métalliques utilisés pour la
synthèse des revêtements .

Solvants	Température d'ébullition (°C)	ΔH° vaporisation (Kcal / Kg)
Alcool méthylique	64,7	262
Alcool éthylique	78,4	206
Eau	100,0	539

Tableau III-2 : Températures d'ébullition et chaleurs de
vaporisation des solvants utilisés .

elle doit être élevée , mais ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse t_g - de 650°C environ pour un verre silico-sodo-calciq - , car cette température correspond au début du ramollissement de la substance vitreuse .

A cet effet , nous avons choisi la gamme allant de 400 à 600°C pour l'étude de l'influence de la température sur le revêtement . Concernant les autres paramètres , nous avons travaillé à une température de 600°C .

Lors des essais , nous avons testé plusieurs concentrations des différents sels métalliques . La concentration nécessaire à l'obtention d'un revêtement variait selon le sel considéré . Aussi l'influence de la concentration sur le revêtement a été étudiée dans des gammes différentes suivant les sels métalliques utilisés .

Ayant opéré avec un seul sel métallique , nous nous sommes interrogés sur la possibilité de combinaison de plusieurs sels pour la synthèse d'un même revêtement . Les combinaisons utilisées dans ce cas sont présentées dans le tableau III-3 .

Désignation des combinaisons utilisées	
$\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SnCl}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{SnCl}_4 + \text{SnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{SbCl}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$

Tableau III-3 : Différentes combinaisons de sels métalliques utilisés.

III-2 / RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Les résultats présentés concernent tout d'abord les revêtements oxydo-métalliques obtenus . Ces revêtements sont ensuite étudiés à travers l'influence des paramètres température et temps de traitement ainsi que la concentration du sel métallique . Les combinaisons de deux sels ont , quant à eux , permis de noter des effets intéressants .

III-2-1 / Revêtements obtenus :

La recherche de revêtements a été faite à une température de traitement de 600°C , un temps de traitement de 15s et pour plusieurs concentrations de sels . Dans les conditions opératoires citées, seuls les sels métalliques suivants ont donné lieu à un revêtement adhérent et homogène :

- nitrate cuivrique trihydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) ,
- chlorure ferrique hexahydraté ($\text{Fe}(\text{Cl}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ,
- acétate de cobalt ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) .

Les colorations observées sont respectivement ambrée-brunâtre, jaune-orangée et grise-violette . La figure III-1 montre les spectres d'absorption , enregistrés sur un spectrophotomètre UV-visible BECKMAN ACTA C III , des trois revêtements obtenus pour des concentrations respectives de 100 g / l pour le cuivre et le fer et de 50 g / l pour le cobalt . Les bandes d'absorption relevées sur ces spectres et comparées sur le diagramme trichromatique de la lumière [73], confirment les colorations observées sur les plaques revêtues .

Nous avons alors comparé ces colorations superficielles à celles obtenues en volume .

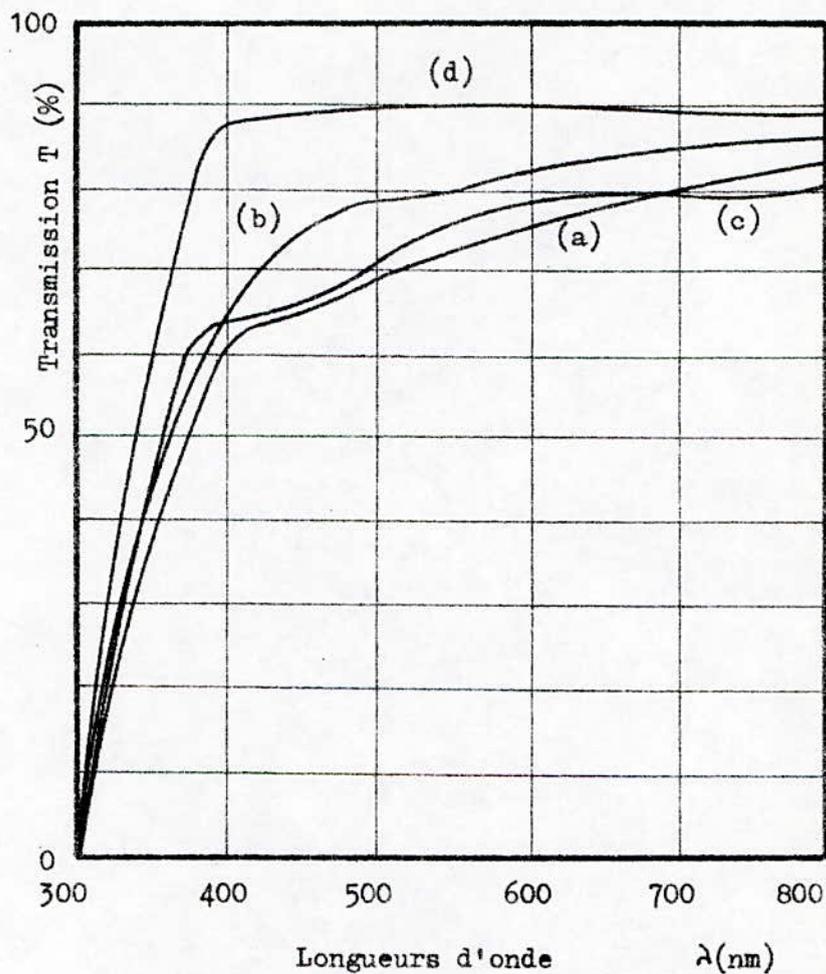


Figure III-1 : Courbes d'absorption des revêtements obtenus.

$t = 600^{\circ}\text{C}$; $\tau = 15\text{s}$

(a) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{C} = 100 \text{ g / l}$

(b) : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C} = 100 \text{ g / l}$

(c) : $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C} = 50 \text{ g / l}$

(d) : Verre non traité .

- Coloration par le cuivre :

Nous avons observé une bande d'absorption à une longueur d'onde voisine de 450 nm lors du traitement superficiel effectué . Cette bande a été rarement observée [51], contrairement à la bande d'absorption dans le rouge , attribuée au cuivre à l'état d'oxyde - CuO - , et qui colore le verre en bleu à bleu-verdâtre (longueur d'onde à 700 nm environ) [47,49,58,74]. Certains auteurs associent la bande d'absorption à 450nm à la présence de cuivre monovalent dans le verre [51] , bien que l'oxyde correspondant n'absorbe pas dans le visible [71] ; D'autres chercheurs l'attribue à l'oxyde cuivreux CuO [75]. Nous avons alors considéré cette bande pour caractériser l'absorption du cuivre (Figure III-1-a) .

- Coloration par le fer :

Les matières aussi pures soient-elles apportent au verre un minimum de fer qui lui confère une coloration verdâtre [47] ; cette coloration est due à la présence simultanée d'ions ferreux et ferriques . Les revêtements obtenus , absorbant à une longueur d'onde de 580 nm environ (Figure III-1-b) , ont une coloration jaune-orangée voisine de celle du verre contenant des ions ferriques [71] ; ceci laisse supposer une prédominance de l'oxyde correspondant , avec un déplacement de l'absorption vers les longueurs d'onde élevées .

- Coloration par le cobalt :

Le spectre d'absorption du revêtement à base de cobalt met en évidence deux bandes , l'une aux environs de 460 nm et l'autre vers 780 nm . La coloration qui en découle est un gris-violet différente du bleu des verres colorés en volume [58]. D'après la figure III-1-c , nous remarquons que la bande à 460 nm est plus intense que celle à 780nm.

C'est ainsi que l'absorption du cobalt sera caractérisée par la bande à 460 nm .

Dans les trois cas , nous notons une différence plus ou moins grande entre les colorations superficielles et celles en volume . Ces différences peuvent être attribuées à plusieurs facteurs dont principalement l'incorporation des éléments dans la masse du verre et la nature des liaisons entre éléments .

En effet , les éléments incorporés en volume se présentent sous la forme d'un mélange d'oxydes dont uniquement le principal composé est cité . Les colorations ainsi obtenues sont en fait une combinaison des contributions de chaque élément .

Le deuxième facteur porte sur la nature des liaisons de l'élément avec les autres composants et en particulier l'oxygène . Les conditions de fusion ou de traitement de surface influent fortement sur le type de liaison obtenu . L'oxyde ainsi formé détermine la coloration du verre .

En résumé , nous pouvons dire que les colorations obtenues sont différentes de celles en volume , et que les résultats présentent les aspects suivants :

- Les absorptions sont importantes pour les longueurs d'onde faibles et donc pour des rayonnements énergétiques .
- La transmission reste élevée dans le domaine du rouge qui correspond à des rayonnements moins énergétiques .

Les verres traités par cette méthode , particulièrement ceux à base de cuivre et de fer , peuvent être utilisés comme filtres chromatiques , ou pour protéger les produits qui peuvent être altérés par certains

rayonnements énergétiques tels les produits chimiques , pharmaceutiques , de maroquinerie ,

Les verres traités au cobalt présentent une bonne réflexion et peuvent être utilisés comme miroirs semi-transparents .

III-2-2 / Influence des paramètres :

Nous avons étudié l'influence des paramètres température de traitement , temps de traitement et concentration des sels utilisés , sur les revêtements obtenus .

- Influence de la température :

Nous avons sélectionné à cet effet trois températures qui sont 400°C , 500°C et 600°C . Les autres conditions opératoires ont été gardées constantes , à savoir un temps de traitement de 15s et des concentrations de sels fixées à 100 g / l pour le nitrate cuivrique trihydraté et le chlorure ferrique hexahydraté ; la concentration de l'acétate de cobalt a été quant à elle fixée à 50 g / l .

Les plaques de verre traitées dans ces conditions montrent que plus la température augmente , plus le revêtement devient moins opaque , avec une structure de plus en plus fine .

Les spectres d'absorption dans le visible , donnés par les figures III-2-a , III-2-b et III-2-c , confirment que la transmission augmente avec l'élévation de température , pour les trois sels considérés .

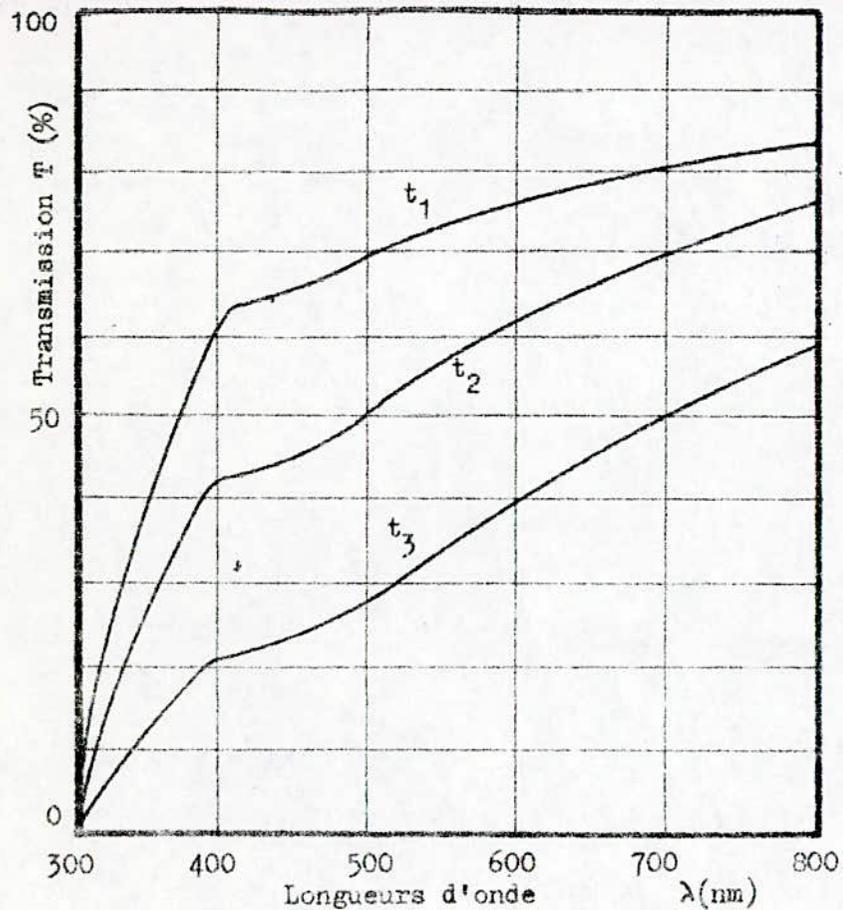


Figure III-2-a : Influence de la température de traitement par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
 $\tau = 15\text{s}$; $C = 100\text{ g / l}$
 $t_1 = 600^\circ\text{C}$; $t_2 = 500^\circ\text{C}$
 $t_3 = 400^\circ\text{C}$

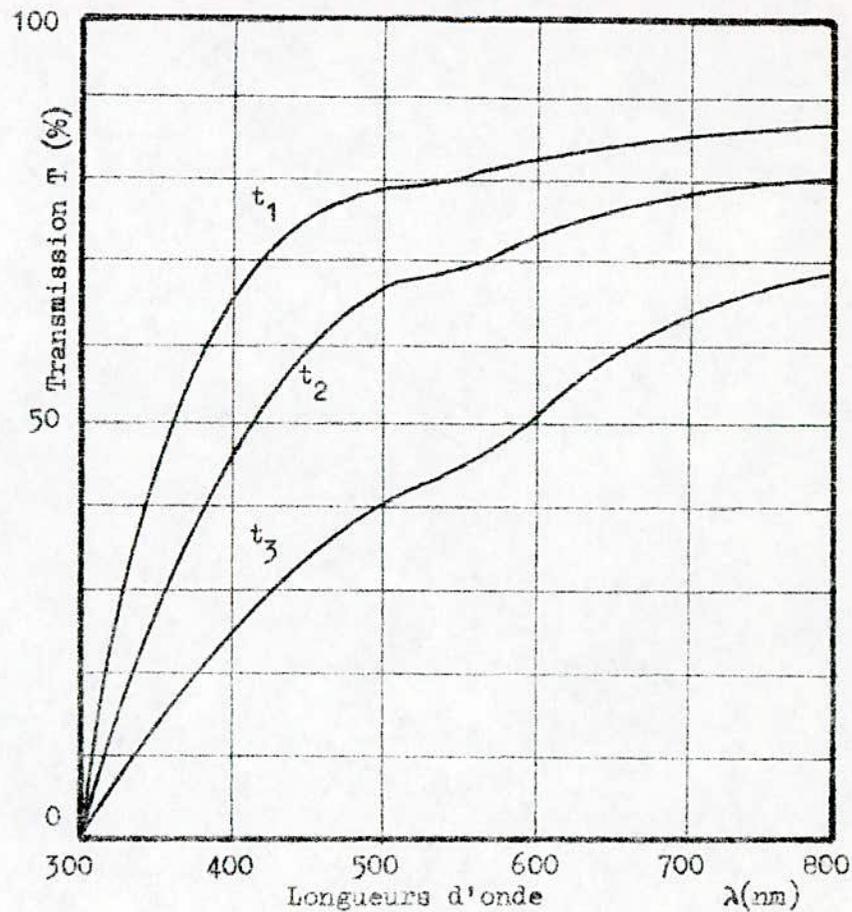


Figure III-2-b : Influence de la température de traitement par $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 $\tau = 15\text{s}$; $C = 100\text{ g / l}$
 $t_1 = 600^\circ\text{C}$; $t_2 = 500^\circ\text{C}$
 $t_3 = 400^\circ\text{C}$

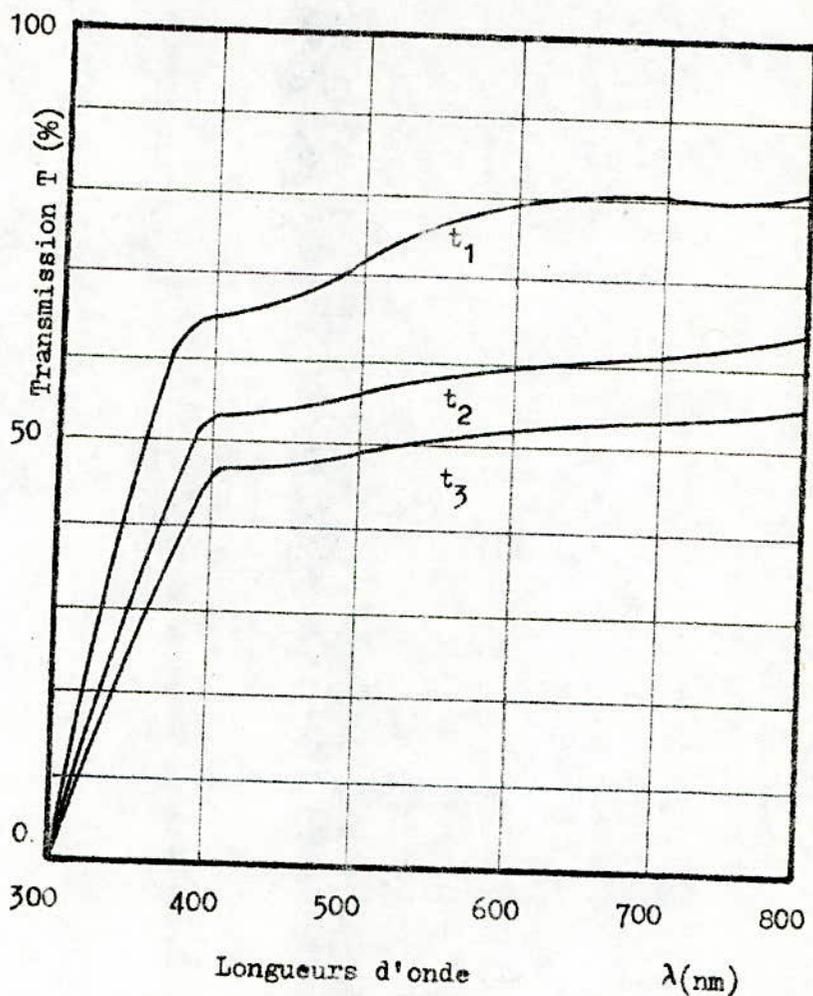


Figure III-2-c : Influence de la température
de traitement par $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
 $\mathcal{C} = 15\text{s}$; $C = 50\text{ g / l}$
 $t_1 = 600^\circ\text{C}$; $t_2 = 500^\circ\text{C}$
 $t_3 = 400^\circ\text{C}$

- Influence du temps de traitement :

Pour étudier cette influence , nous avons choisi les temps 0 , 10 , 15 et 20 secondes . La température a été maintenue constante et égale à 600°C . Les concentrations des sels ont été les mêmes que celles utilisées pour l'étude de l'influence de la température .

En observant les échantillons revêtus , nous remarquons qu'un temps de traitement court favorise la formation d'un film fin . Par contre , un temps relativement long (supérieur ou égal à 20 s) conduit à un dépôt sous forme d'une couche épaisse de structure hétérogène à l'aspect de mosaïque . Les courbes d'absorption des revêtements obtenus sont représentées sur les figures III-3-a , III-3-b et III-3-c correspondant respectivement aux traitements par le nitrate cuivrique trihydraté , le chlorure ferrique hexahydraté et l'acétate de cobalt . Dans tous ces cas , la transmission diminue de façon importante pour des temps relativement longs . Il est à noter que les deux paramètres température et temps de traitement influent de la même manière sur le revêtement .

Nous en déduisons que l'obtention d'un revêtement à structure nécessite une température élevée et un temps de traitement court .

- Influence de la concentration :

Pour une température de 600°C et un temps de traitement de 15s , nous avons fait varier les concentrations

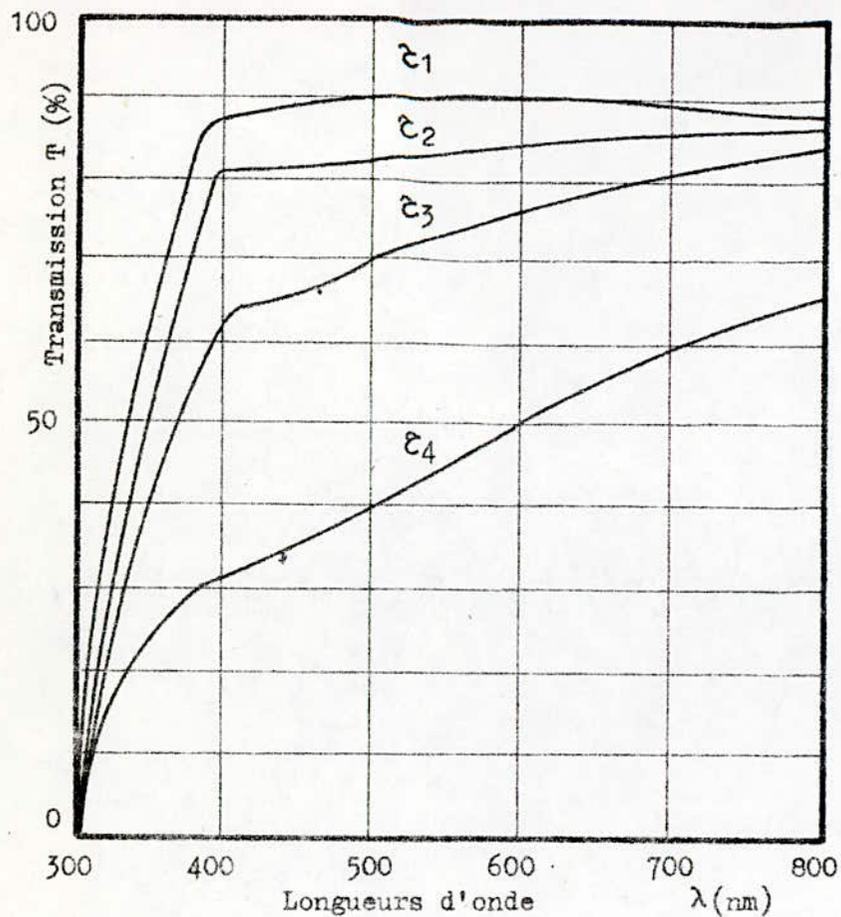


Figure III-3-a : Influence du temps de traitement par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$t = 600^\circ\text{C}$; $C = 100 \text{ g / l}$

$\varepsilon_1 = 0\text{s}$; $\varepsilon_2 = 10\text{s}$

$\varepsilon_3 = 15\text{s}$; $\varepsilon_4 = 20\text{s}$

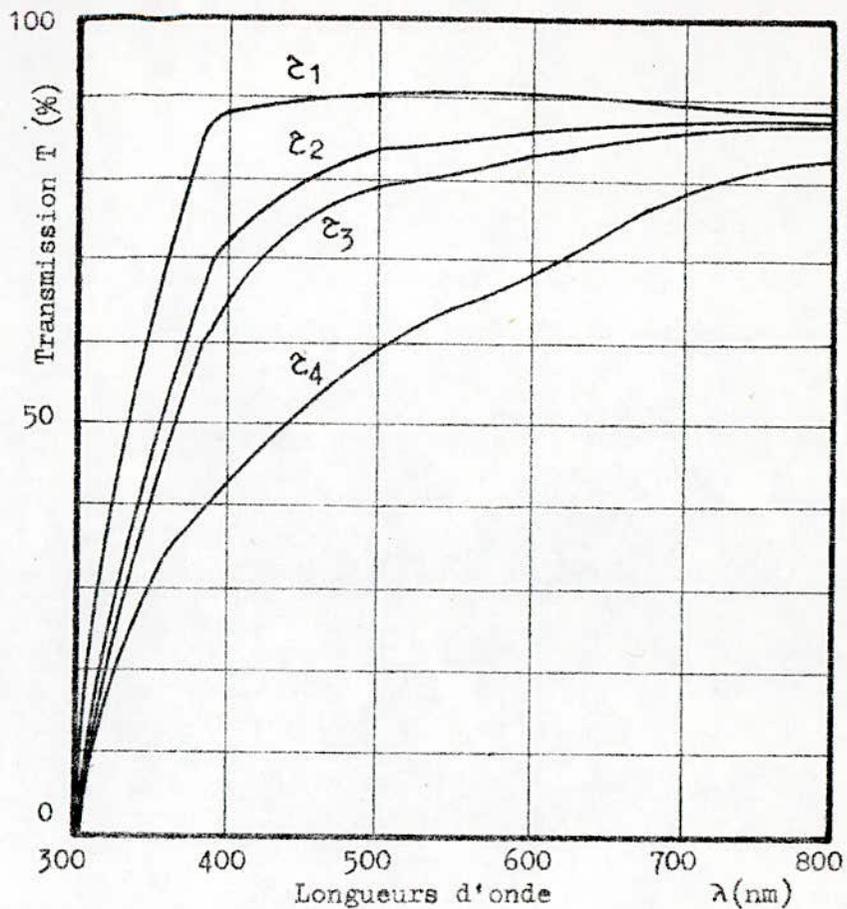


Figure III-3-b : Influence du temps de traitement par $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$t = 600^\circ\text{C}$; $C = 100 \text{ g / l}$

$\varepsilon_1 = 0\text{s}$; $\varepsilon_2 = 10\text{s}$

$\varepsilon_3 = 15\text{s}$; $\varepsilon_4 = 20\text{s}$

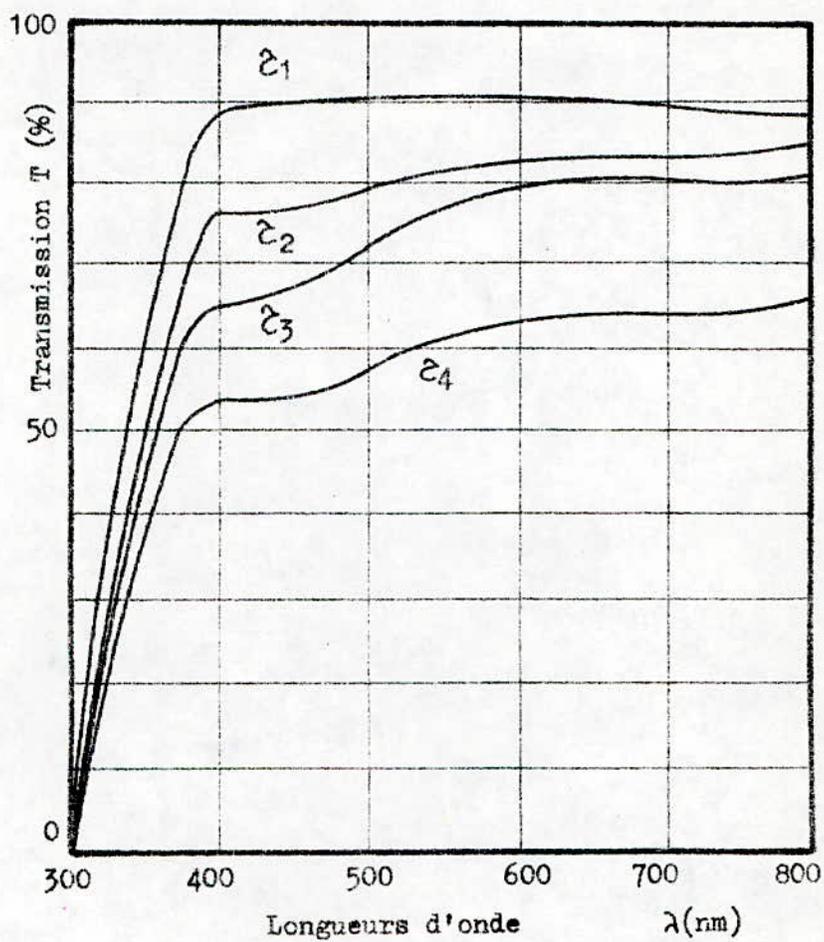


Figure III-3-c : Influence du temps de
traitement par $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
 $t = 600^\circ\text{C}$; $C = 50 \text{ g / l}$
 $\tau_1 = 0\text{s}$; $\tau_2 = 10\text{s}$
 $\tau_3 = 15\text{s}$; $\tau_4 = 20\text{s}$

du nitrate cuivrique trihydraté et du chlorure ferrique hexahydraté entre 0 et 200 g / l . Une gamme de concentrations plus faibles a été considérée pour l'acétate de cobalt (entre 0 et 75 g / l) vu les résultats obtenus pour des quantités moindres de sels .

L'examen visuel des plaques montre que la transparence diminue avec l'augmentation de la concentration . En effet , la coloration devient de plus en plus foncée avec la concentration .

Ces résultats sont confirmés par les spectres d'absorption donnés par les figures III-4-a , III-4-b et III-4-c .

Les bandes d'absorption du nitrate cuivrique trihydraté , du chlorure ferrique hexahydraté et de l'acétate de cobalt étant respectivement de 450 , 580 et 460 nm , nous avons déterminé les densités optiques pour les différentes concentrations correspondantes à chaque sel .

Sachant que la densité optique est reliée à la transmission par la relation :

$$D.O. = \log \frac{1}{T} \quad (III-1)$$

avec : D.O. : densité optique,

T : transmission [76] .

nous avons représenté les densités optiques en

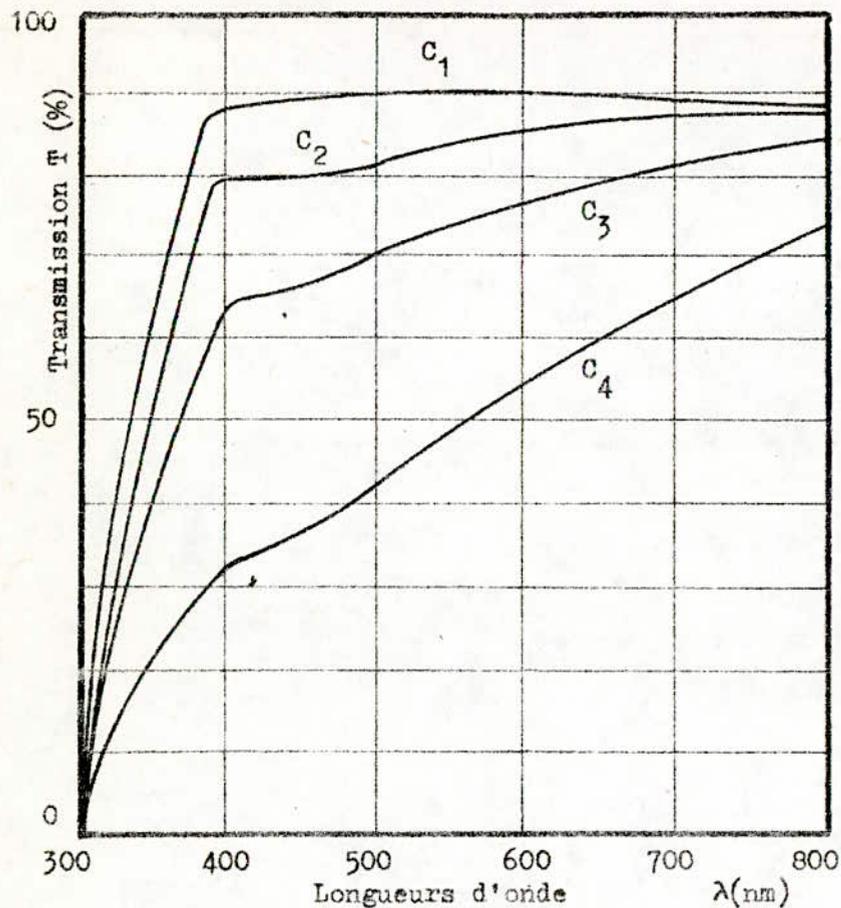


Figure III-4-a : Influence de la concentration

du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
 $\lambda = 15\text{s}$; $t = 600^\circ\text{C}$
 $C_1 = 0 \text{ g / l}$; $C_2 = 50 \text{ g / l}$
 $C_3 = 100 \text{ g / l}$; $C_4 = 200 \text{ g / l}$

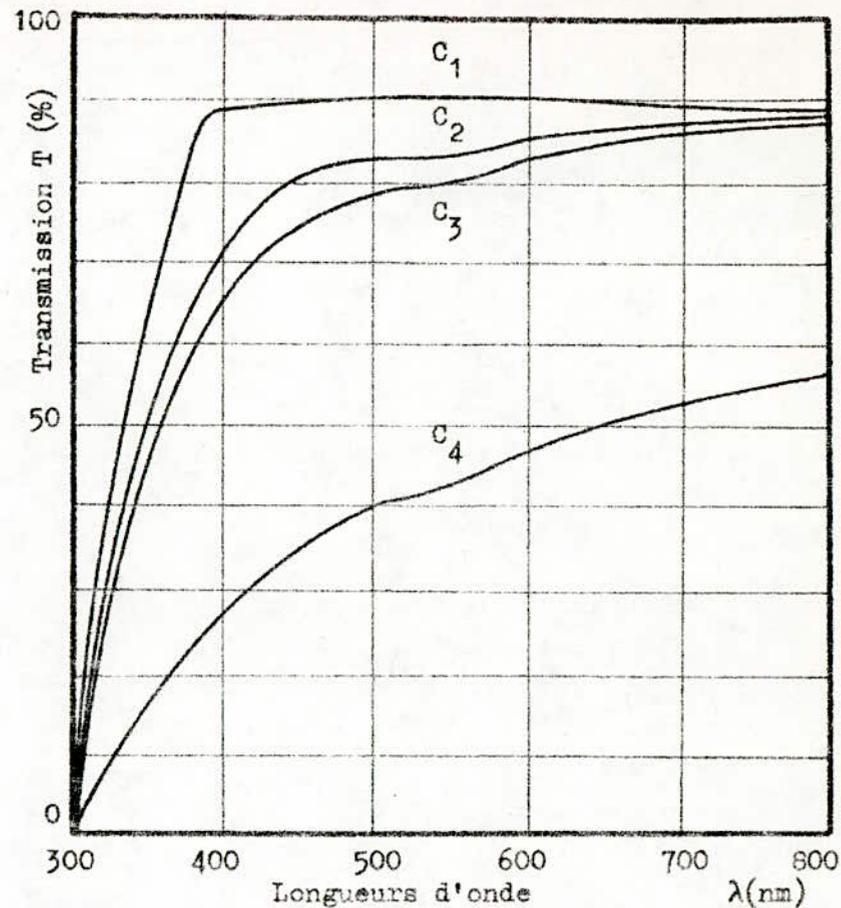


Figure III-4-b : Influence de la concentration

du $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 $\lambda = 15\text{s}$; $t = 600^\circ\text{C}$
 $C_1 = 0 \text{ g / l}$; $C_2 = 50 \text{ g / l}$
 $C_3 = 100 \text{ g / l}$; $C_4 = 200 \text{ g / l}$

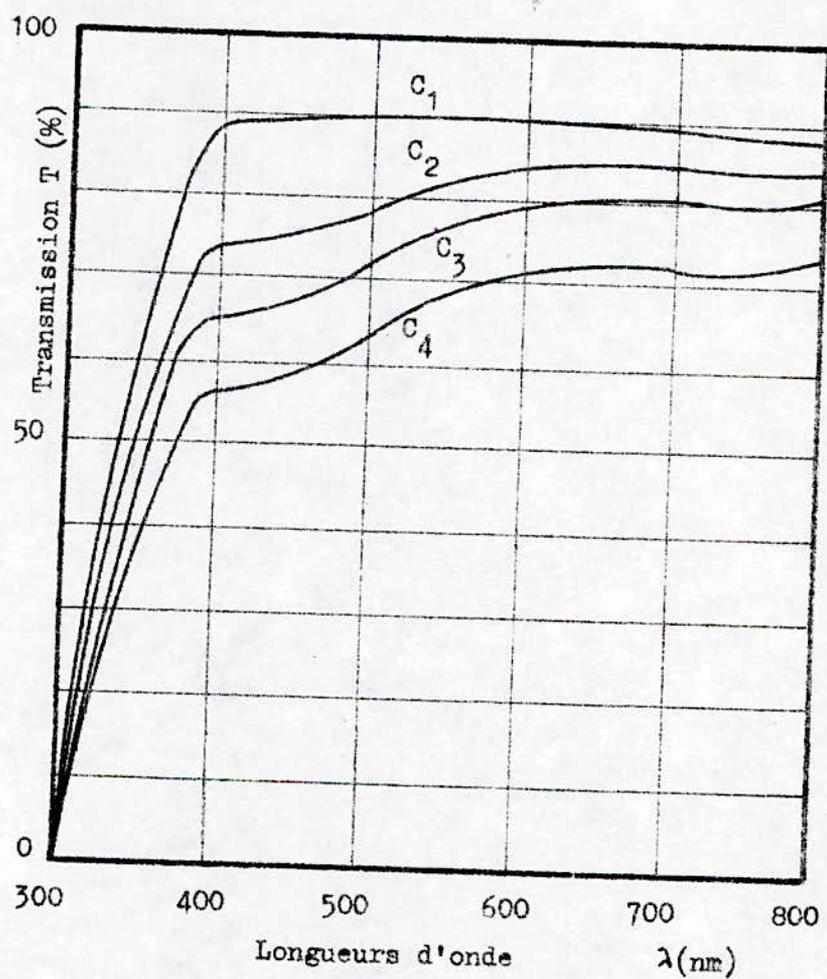


Figure III-4-c : Influence de la concentration

du $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

$\tau = 15\text{s}$; $t = 600^\circ\text{C}$

$C_1 = 0\text{ g/l}$; $C_2 = 25\text{ g/l}$

$C_3 = 50\text{ g/l}$; $C_4 = 75\text{ g/l}$

fonction de la concentration respective des trois sels .

Les courbes de densité optique , représentées par les figures III-5-a , III-5-b et III-5-c , pour les longueurs d'onde respectives de 450 , 580 et 460 nm , font ressortir une partie linéaire . Ceci est en accord avec la loi de BEER LAMBERT suivante :

$$D.O. = \epsilon . C . e \quad (III-2)$$

où : D.O. est la densité optique ,

ϵ est le coefficient d'extinction ,

C représente la concentration

et e est l'épaisseur de l'échantillon [76] .

Cette loi n'est cependant valable que pour de faibles concentrations .

III-2-3 / Combinaison de deux sels :

Parmi les combinaisons utilisées , celles qui ont donné un résultat satisfaisant sont les suivantes :

- Chlorure d'antimoine et chlorure stanneux - $SbCl_3 + SnCl_2$ - ,
- Chlorure stanneux et chlorure stannique - $SnCl_2 + SnCl_4$ - ,
- Chlorure stanneux et nitrate cuivrique - $SnCl_2 + Cu(NO_3)_2$ - .

En ce qui concerne la première combinaison , la coloration obtenue a été grise avec des reflets .

Le revêtement réalisé par l'addition des chlorures stanneux et stanniques n'était pas coloré mais présentait uniquement des reflets .

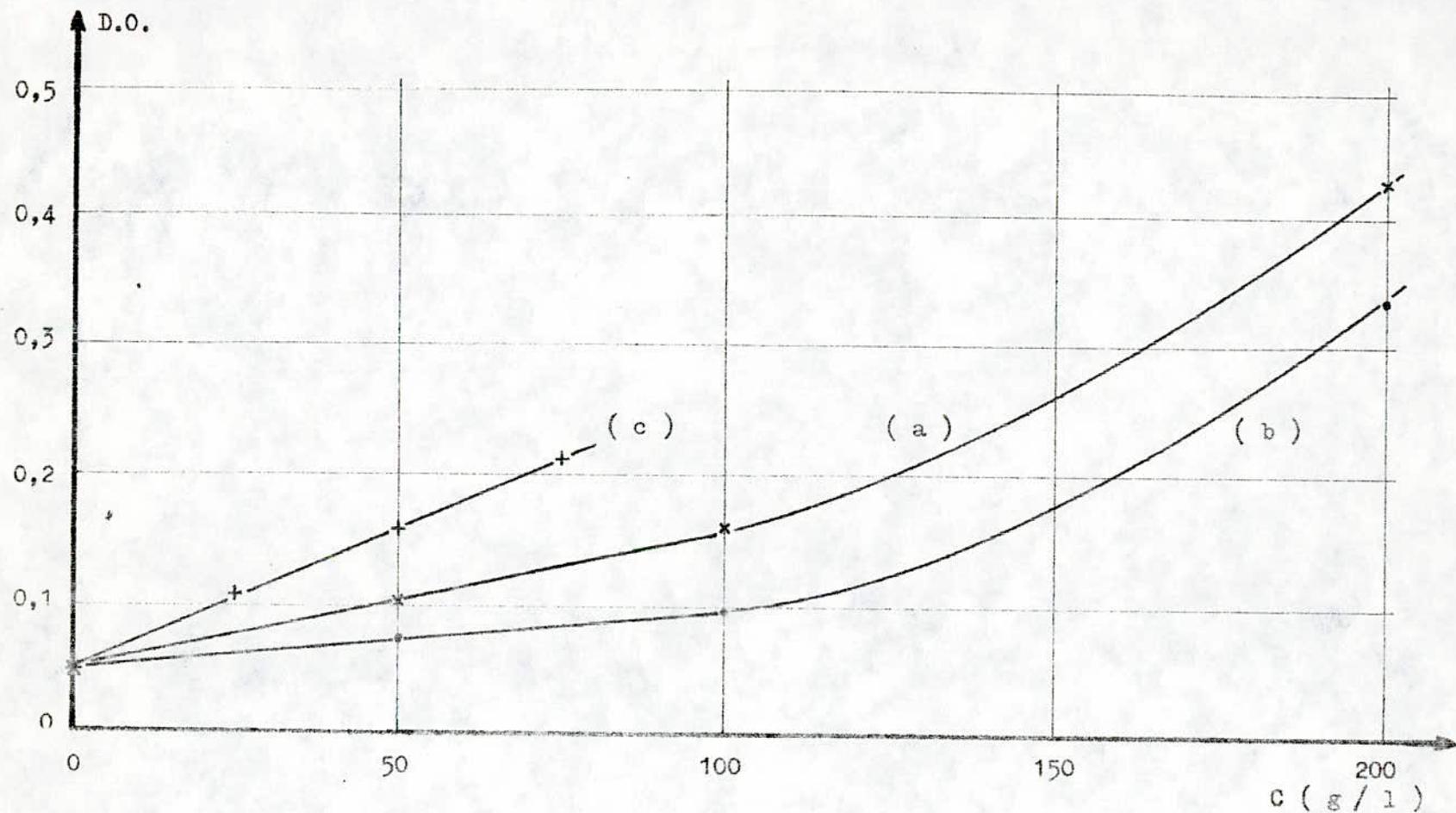


Figure III-5 : Courbes de densité optique en fonction de la concentration (D.O. = f (C))
pour les différents sels métalliques utilisés .

-III-a : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

-III-b : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

-III-c : $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Nous avons enfin additionné le chlorure stanneux dans différents rapports au nitrate cuivrique trihydraté . La température a été maintenue à 600°C et le temps de traitement à 15 s . Dans le cas de l'addition du chlorure stanneux à 0,5 g / l au nitrate cuivrique trihydraté , une décoloration de la plaque a été observée , et ce , comparativement à celle traitée au nitrate cuivrique trihydraté uniquement . De plus , nous avons noté une brillance par rapport à cette dernière . L'étude des courbes de transmission représentées sur la figure III-6 montre une diminution notable de l'absorption dans le domaine des faibles longueurs d'onde . La présence du chlorure stanneux a pour effet de compenser la coloration due au nitrate cuivrique trihydraté .

En conclusion , les revêtements obtenus à partir du nitrate cuivrique trihydraté , du chlorure ferrique hexahydraté et de l'acétate de cobalt , présentent des colorations respectivement ambrée-brunâtre , jaune-orangée et grise-violette . Leurs absorptions sélectives dans le domaine des faibles longueurs d'onde en fait des protecteurs contre les rayonnements énergétiques . Grâce à sa bonne réflexion , le verre traité par l'acétate de cobalt peut être utilisé comme miroir semi-transparent .

Une température élevée , voisine de la température de transition vitreuse , et un temps de traitement court , favorisent la synthèse d'un revêtement adhérent , uniforme et à structure fine .

La décoloration obtenue par l'addition du chlorure stanneux est un résultat intéressant . L'addition de ce sel pourrait être utilisée pour compenser la coloration apportée par certaines impuretés dans la matrice du

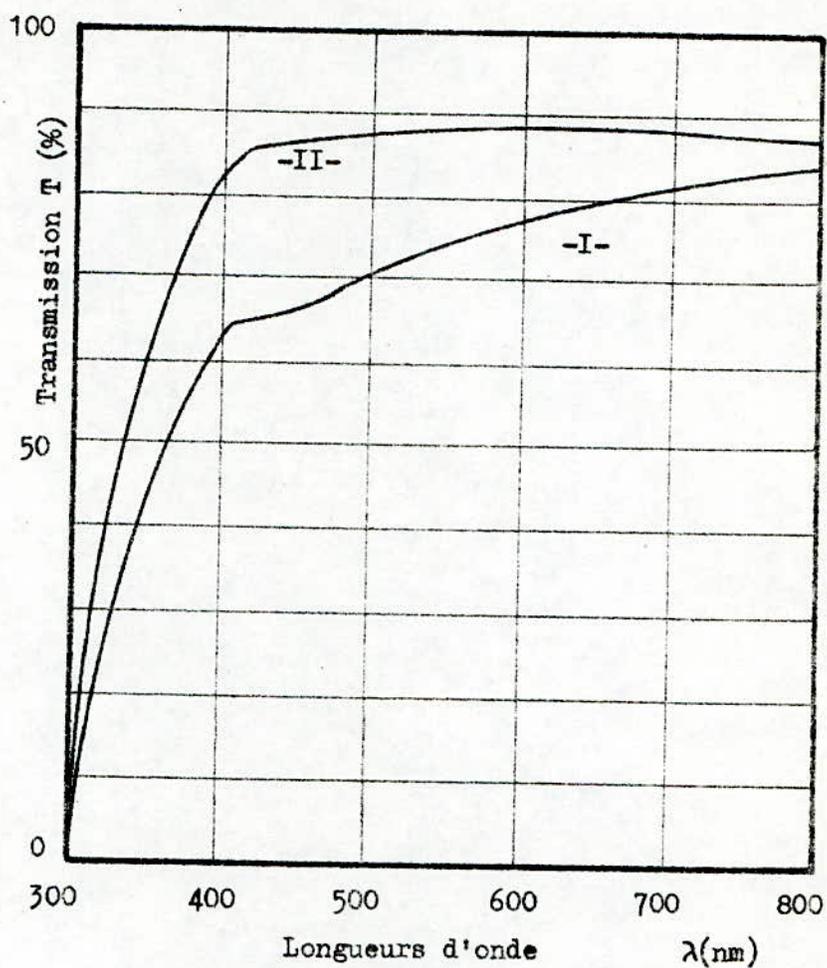


Figure III-6 : Effet de l'addition du chlorure stanneux .

$\lambda = 15s$; $t = 600^{\circ}C$

-I- : $Cu(NO_3)_2$

-II- : $Cu(NO_3)_2 + SnCl_2$

verre . C'est ainsi que la couleur jaune - verte due au fer , comme impureté contenue dans le sable lors de la fabrication des verres industriels , peut être évitée par la pulvérisation de chlorure stanneux sur la surface du verre [77] .

CHAPITRE IV :

- TREMPE CHIMIQUE -

IV-1 / APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES .

IV-2 / RESULTATS ET DISCUSSIONS .

La deuxième méthode de traitement de surface qui a été retenue a été la trempe chimique associée à un échange d'ions , dénommée encore cémentation . Cette méthode renforce mécaniquement et chimiquement le verre , et permet , lorsque les sels sont à base d'argent ^{et}/ou de cuivre , d'obtenir parallèlement une coloration résistante à l'abrasion et à l'élu-tion . Elle présente en outre l'avantage de pouvoir traiter des objets déjà façonnés .

Dans cette partie , nous précisons dans un premier temps les conditions dans lesquelles nous avons effectué nos expériences , puis nous présentons les résultats concernant le renforcement du verre , et ce à travers l'estimation des résistances mécaniques et chimiques . D'autre part , nous avons étudié la coloration en examinant les courbes d'absorption U.V.-visible . Enfin , une approche des phénomènes de diffusion a été entreprise par l'enregistrement de profils de concentration et l'observation de la couche traitée .

IV-1 / APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES :

IV-1-1 / Appareillage :

Nous avons utilisé les appareils suivants :

- Four à moufle de marque HERAUS-KR 170 ,
- Etuve - marque EHRET ,
- Broyeur en agathe de marque FRITSH ,
- Broyeur à billes de marque FRITSH ,

de même que nous nous sommes servis de coupe-verre grugeoir - à molettes - et d'un pinceau N°8 pour répartir la pâte sur les échantillons .

IV-1-2 / Conditions opératoires :

La cémentation consiste à mettre la plaque de verre à traiter soit dans un bain de sel fondu , soit au contact d'une pâte contenant ce sel ; le tout est porté à la température de traitement désirée .

Nous avons testé ces deux possibilités et nous avons remarqué d'une part que les bains de sel fondu nécessitaient énormément de produit comparativement aux pâtes . D'autre part , la méthode par sel fondu a posé des problèmes d'ordre pratique tels que la formation d'une couche métallique à la surface du bain , le flottage des plaques , Nous avons alors opté pour le traitement par pâte .

La pâte est composée d'un support argileux et du sel métallique dans un rapport déterminé . Le mélange argile-sel est finement broyé avant d'être mis en suspension dans une résine diluée . Le ciment obtenu est alors déposé à l'aide d'un pinceau sur la surface du verre et ce de manière uniforme .

Les dimensions des échantillons ont été de (20x35x5) mm³ . Les plaques recouvertes de pâte sont d'abord séchées à l'air libre , puis préchauffées dans une étuve et enfin cuites à la température de traitement désirée . Au bout d'un temps donné , les échantillons sont retirés du four et refroidis , puis lavés et nettoyés du reste de pâte .

Au cours des essais , nous avons eu à fixer certains paramètres et à optimiser d'autres , tels le choix des verres , le rapport sel-argile ,

les gammes de températures ,

- Choix des verres : Nous avons opté pour deux qualités de verre mis à notre disposition par l'unité miroiterie de THENIA (ENAVA) .

Le premier verre est du type silico- sodocalcique étiré par la méthode classique , ou encore verre à vitres . Le deuxième est un verre " argentable " utilisé pour la fabrication des miroirs. Cette dénomination n'étant pas explicite , nous nous sommes proposés de comparer ce verre aux deux déjà définis à savoir le verre à vitres et le verre flotté . Ces trois verres ont été mis au contact d'une pâte à base de nitrate d'argent à une température de 600°C et pour différents temps de traitement . Les colorations obtenues sur une des faces du verre argentable est identique à celle d'une face du verre flotté , tout en étant plus intense que celle du verre à vitres . Nous avons aussi remarqué que l'autre face du verre argentable se colorait de la même manière que la seconde face du verre flotté . La coloration dans ce cas est intermédiaire entre celle citée précédemment et celle du verre à vitres .

D'après SHELBY et VITKO [78] , le verre argentable n'est autre que du verre flotté. En effet , ces chercheurs ont observé des colorations différentes sur les deux faces du verre flotté . La couleur la plus intense est celle de la face inférieure qui est au contact du bain d'étain liquide ; l'autre , moins intense , est notée pour la face supérieure au contact de l'atmosphère réductrice du four . Nous avons donc retenu les mêmes dénominations pour les deux faces du verre argentable , ou flotté , qui réagissent différemment aux traitements . Dans le cas des sels de cuivre , la face inférieure a présenté une coloration sensible .

- Choix des sels : Nous avons utilisé différents sels d'argent et de cuivre que nous avons regroupé dans le tableau IV-1 .

Sels d'argent	- Chlorure d'argent	AgCl
	- Nitrate d'argent	AgNO_3
	- Sulfate d'argent	Ag_2SO_4
Sels de cuivre	- Acétate de cuivre II	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
	- Chlorure de cuivre I	CuCl
	- Nitrate cuivrique trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	- Sulfate de cuivre anhydre	CuSO_4
	- Sulfate de cuivre pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-1 : Sels utilisés lors de la cémentation .

Différents rapports massiques sel-argile ont été considérés . Les mélanges ont été broyés à l'aide d'un broyeur à billes . Les pâtes à base d'argent ont nécessité un broyage supplémentaire dans un broyeur en agathe . Nous avons fait subir aux verres un traitement à une température de 600°C et pour des durées de 15 , 30 et 60 minutes au contact des sels de cuivre et d'argent . Nous avons alors observé une coloration uniforme et brillante ayant la plus forte intensité pour les verres traités avec le nitrate d'argent et au sulfate de cuivre pentahydraté . En seconde position , nous trouvons les verres traités par les chlorures d'argent et de cuivre .

C'est ainsi que nous retiendrons le nitrate d'argent et le sulfate

de cuivre pentahydraté pour l'étude des cinétiques de coloration . Les chlorures correspondants seront plus adaptés à l'étude de l'influence du traitement par deux ions colorants simultanément .

- Rapport sel-argile : Nous avons fait varier la concentration du sel dans la pâte selon les rapports massiques suivants :

3÷2 , 1÷1 , 2÷3 , 1÷2 , 1÷4 , 1÷6 , 1÷8 , 1÷10 .

Les sels considérés ont été le nitrate d'argent et le sulfate de cuivre pentahydraté . Les verres ont été traités par ces pâtes à des températures de 450°C , 500°C , 550°C et 600°C pour différentes durées .

Nous avons remarqué que la coloration devenait plus intense avec l'augmentation de la température et du temps de traitement . Cette coloration a été uniforme , sans points de surconcentration , pour le rapport massique 1÷1 .

Concernant les concentrations inférieures , la coloration était non uniforme , certaines zones restant non colorées .

Le rapport 3÷2 par contre a conduit à une coloration de toute la plaque de verre . Cependant , nous avons noté des points de coloration plus intense .

Nous avons alors déduit que le rapport massique adéquat était celui du sel-argile égal à 1÷1 . Nous l'avons donc maintenu constant pour le reste des manipulations .

- Rapport résine-diluant : Nous avons aussi déterminé la quantité de résine à diluer pour l'obtention de la suspension qui sera déposée sur le verre à traiter .

L'utilisation de la résine a pour but de coller la pâte sur

la surface du verre et donc d'assurer un bon contact .

Afin de déterminer le rapport volumique résine-diluant le plus approprié , nous avons testé les rapports suivants :

1÷0 , 1÷1 , 1÷2 , 1÷3 , 1÷4 , 1÷5 , 0÷1 .

Lorsque le mélange est riche en résine , la pâte diluée est trop épaisse . Il est alors difficile d'obtenir une suspension homogène et le dépôt devient trop important sur la plaque de verre . De même , un mélange riche en diluant présente l'inconvénient d'une pâte qui se décolle et s'effritte déjà lors du séchage à l'air libre .

Nous avons alors opté pour un mélange intermédiaire , particulièrement celui correspondant au rapport volumique résine-diluant 1÷1 , qui permet de réaliser une suspension homogène et le dépôt d'une fine couche adhérente sur la surface .

- Choix des gammes de températures et temps de traitement : Selon les verres et selon les ciments , nous avons constaté des domaines plus ou moins larges de températures de traitement donnant la possibilité de colorer superficiellement le verre .

C'est ainsi qu'avec le nitrate d'argent et grâce à sa faible température de fusion - 212°C - , des températures voisines de 250°C ont été utilisées pour traiter la face inférieure du verre flotté . Par contre la température relativement élevée du sulfate de cuivre pentahydraté ($t_p > 600^\circ$) a limité la gamme de traitement à des températures supérieures à 450°C .

En conclusion , le traitement par le cuivre pour le verre flotté face inférieure (VF (fi)) s'est fait dans la gamme de températures de 455°C à 615°C . En ce qui concerne l'argent , les gammes de températures

sont de 255°C à 525°C et de 455°C à 555°C pour respectivement le verre flotté face inférieure et supérieure (VF (fs)) et de 525°C à 615°C pour le verre à vitres (VV) .

Pour une température donnée , nous avons échelonné les temps de traitement de façon à suivre les cinétiques de coloration . Ces temps sont de deux minutes à 1440 minutes , selon la vitesse de saturation de la couleur .

Nous avons choisi de noter les durées de traitement à partir du moment où le voyant du four s'éteint après introduction des plaques .

Durant les expériences , nous avons remarqué que les plaques proches des parois du four avaient une coloration plus intense que celles au centre pour les mêmes conditions opératoires . Cette différence réside dans le fait qu'il existe un gradient de température entre les parois et l'espace libre du four . Ayant localisé la zone où la température est constante , nous avons dimensionné les plaques de façon à traiter huit échantillons simultanément .

Nous avons ensuite cherché la quantité (sel + argile)-résine diluée de façon à déposer une suspension homogène et de faible épaisseur sur les huit plaques . Les tests effectués ont abouti à la quantité de un gramme du mélange sel-argile additionné dans trois gouttes de résine diluée .

Nous devons souligner les précautions prises lors de la manipulation des sels d'argent à cause de leur sensibilité à la lumière . Nous avons utilisé des flacons teintés pour les mélanges préparés . De plus , pour les pesées , mélangeage , ... , il faut opérer rapidement .

IV-2 / RESULTATS ET DISCUSSIONS :

L'objectif visé lors du traitement superficiel du verre plat par cémentation est son renforcement mécanique et chimique , ainsi qu'une coloration lorsque les sels sont à base d'argent ^{et}/_{ou} de cuivre .

Nous nous sommes alors proposés d'évaluer les améliorations apportées à travers les essais de microdureté et par des attaques chimiques . Le degré de coloration a pu être apprécié d'abord visuellement puis par l'enregistrement des courbes d'absorption UV-visible . Nous avons étudié également l'influence des paramètres de base tels le type de verre, la température et le temps de traitement ainsi que la coloration par deux ions colorants simultanément .

D'après certains chercheurs [56,78], la coloration est liée à la diffusion des ions d'argent et de cuivre , qui après réduction , forment des centres de coloration par agrégation et cristallisation .

C'est ainsi que nous avons enregistré les profils de diffusion pour mettre en évidence l'échange ion colorant - sodium . Ensuite , l'utilisation d'une microsonde automatisée nous a permis de tracer des profils de concentration . A partir de ces profils , nous avons déterminé quelques coefficients de diffusion .

Nous avons également observé la couche traitée par microscopie électronique à balayage et optique . Nous avons alors noté un changement de structuration .

IV-2-1 / Tests mécaniques :

Nous avons sélectionné la microdureté afin d'éva-

luer la résistance mécanique , parceque ses essais sont simples , rapides et généralement non destructifs . Les essais de microdureté , très utilisés lors de traitements thermiques [79] , sont appropriés à l'étude des couches minces ou superficielles . Durant ces essais , il y a action d'une charge sur un pénétrateur engendrant une déformation permanente , puis suppression de l'application de cette charge et interprétation de la déformation résiduelle qui conduit à un nombre [80] . La microdureté est désignée par le symbole H qui est affecté souvent d'un indice traduisant la valeur de la charge en grammes [81] .

Les tests de microdureté ont été effectués à l'aide d'un microduromètre TESTWELL . Le tableau IV-2 regroupe les valeurs de microdureté obtenues dans le cas du verre à vitres et du verre flotté (fs) , les empreintes dans le cas du verre flotté (fi) étant trop petites pour être mesurables .

		H 200		
Echantillon		Echantillons traités		
non traité		t = 525°C	t = 585°C	t = 615°C
Verre à vitres	1000	1040	1105	1216
Verre flotté(fs)	1084	1100	1191	1330

Tableau IV-2 : Valeurs de microdureté obtenues pour un temps de traitement de 30 mn . La charge est de 200g .

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de microdureté varient de 200 à 300 unités pour une température de traitement de 615°C , d'une centaine d'unités pour une température de 585°C et de moins de 50 pour une température de 525°C . Nous constatons que la température influe de manière considérable sur l'amélioration des propriétés mécaniques et en particulier la microdureté .

Cette augmentation de la microdureté confirme les résultats obtenus précédemment par FRISHAT [23] lors de l'échange $K^+ - Na^+$. La microdureté étant la propriété d'un corps à s'opposer à une pénétration ou à un rayage nous en déduisons que les verres traités par cémentation sont plus résistants à l'abrasion . Ceci est en accord avec certains auteurs [22] qui ont affirmé que la coloration par cémentation était résistante à l'abrasion .

IV-2-2 / Tests chimiques :

La résistance chimique est améliorée par la trempe chimique associée à un échange d'ions dans les verres sodo-calciques [45] . En effet , lors de ce traitement , le sodium du verre - qui diminue sensiblement la résistance chimique - est remplacé par le cuivre ou l'argent provenant de la pâte .

Nous avons testé la résistance chimique par des attaques acides et basiques conformément aux normes DIN 12116 et DIN 12122 [4] . L'attaque à l'eau selon la norme DIN 12111 [4] n'a pas donné de résultats satisfaisants à cause de la zone de virage trop importante de l'indicateur . La résistance chimique lors des attaques est mesurée par la perte de poids , les classes hydrolytiques qui en découlent sont les suivantes :

- Attaque basique : Classe I moins de 75 mg / dm² ,
 Classe II de 75 à 150 mg / dm² ,
 Classe III plus de 150 mg / dm² ,
- Attaque acide : Classe I moins de 0,7 mg / dm² ,
 Classe II de 0,7 à 1,5 mg / dm² ,
 Classe III plus de 1,5 mg / dm² .

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV-3 .

		VERRE FLOTTE				VERRE A VITRES	
		VF non traité	VF(fs) traité à l'Ag	VF(fi) traité à l'Ag	VF(fi) traité au Cu	VV non traité	VV traité à l'Ag
Attaque acide	Pertes de poids (mg/dm ²)	152,2	3,3	1,3	1,2	177,1	59,1
	Classe	III	III	II	II	III	III
Attaque basique	Pertes de poids (mg/dm ²)	79,5	58,3	34,7	30,5	119,5	72,2
	Classe	II	I	I	I	III	I

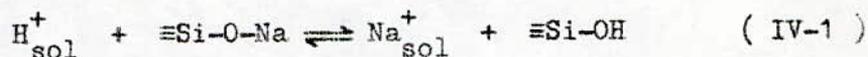
Tableau IV-3 : Classes hydrolytiques observées après trempe chimique à $\zeta = 30$ mn et $t = 615^{\circ}\text{C}$.

De façon générale , nous observons que les verres traités sont de classe II ou III vis à vis des acides et de classe I vis à vis des bases .

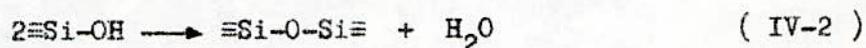
Ces résultats rejoignent ceux obtenus par d'autres auteurs [45]. Nous remarquons que d'une façon générale l'attaque basique, après un traitement de trempe chimique, reste importante relativement à l'attaque acide.

CAMPBELL [17] a estimé les attaques acides et basiques d'un verre pyrex en notant que les dernières sont agressives de plusieurs ordres de grandeurs. La comparaison des compositions du verre plat type sodocalcique et du verre pyrex montre une concentration moindre d'oxyde de sodium dans le deuxième verre. Nous pensons ainsi que le verre plat ayant été appauvri en sodium dans les couches superficielles a réagi de manière analogue lors des attaques acides, hormis l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique concentré à chaud [17,82].

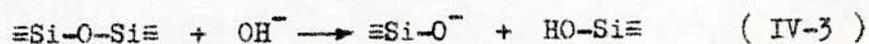
C'est en effet lors des attaques acides que le sodium du verre passe en solution, remplacé par l'hydrogène selon la réaction :



Il a été prouvé qu'il existe un phénomène de condensation de l'eau mis en évidence par son absorption dans l'infra-rouge [22,83]. Cette production d'eau est liée à la combinaison de deux groupements $\equiv Si-OH$ suivant la réaction :



La présence d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de calcium (CaO) favorise la formation d'un film riche en silice qui gêne le déplacement du sodium vers la solution acide. Lors de l'attaque basique, c'est le réseau silicique qui est touché [22], d'après la réaction :



Il y a alors une dissolution continue du verre à la surface . La prévention de cette dissolution est obtenue par une compression des couches superficielles qui réduit la dimension des fissures [24,25] et ralentit la pénétration des ions OH^- dans le verre .

IV-2-3 / Etude de la coloration :

L'examen visuel des plaques montre une coloration de rose à rouge pour le verre flotté (fi) traité par les sels de cuivre et de jaune à marron-ambree dans le cas des verres traités par les pâtes à base d'argent .

L'enregistrement des courbes d'absorption UV-visible a permis de confirmer les colorations observées - les bandes d'absorption se situant aux environs de 420 nm et 570 nm pour respectivement l'argent et le cuivre-

Le degré de coloration et la nuance dépendant de la température, du temps et du type de verre , nous avons fait varier ces paramètres un à un tout en gardant les deux autres constants . Nous avons également noté le traitement par les deux ions colorants simultanément .

- Coloration selon le type de verre : Une étude comparative des colorations des trois surfaces de verre plat a été faite lors du traitement avec les sels d'argent . La coloration par le cuivre est présentée pour le verre flotté face inférieure .

La figure IV-1 montre l'influence du type de verre traité dans les conditions opératoires suivantes : un temps de traitement de 15 minutes et une température de 555°C . Le rapport nitrate d'argent-argile a été de 1+1 . La figure IV-2 correspond à un traitement par le sulfate de cuivre

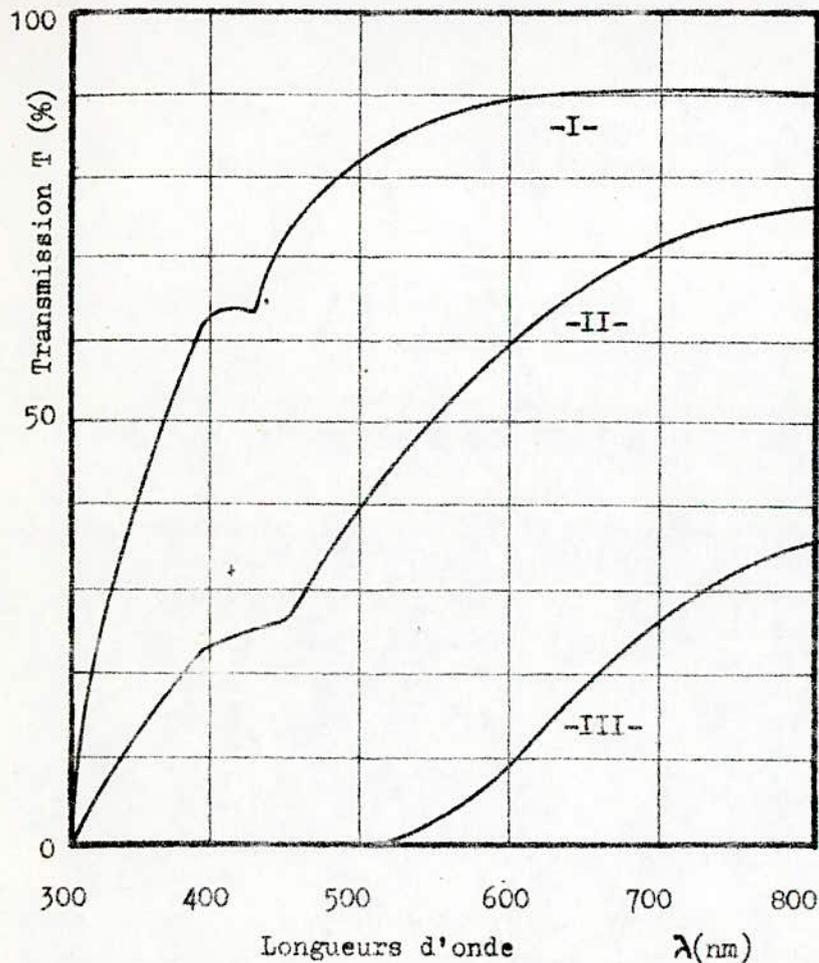


Figure IV-1 : Influence du type de verre traité au nitrate d'argent .
 $t = 555^{\circ}\text{C}$; $z = 15$ mn
 -I- : Verre à vitres
 -II- : Verre flotté (fs)
 -III- : Verre flotté (fi)

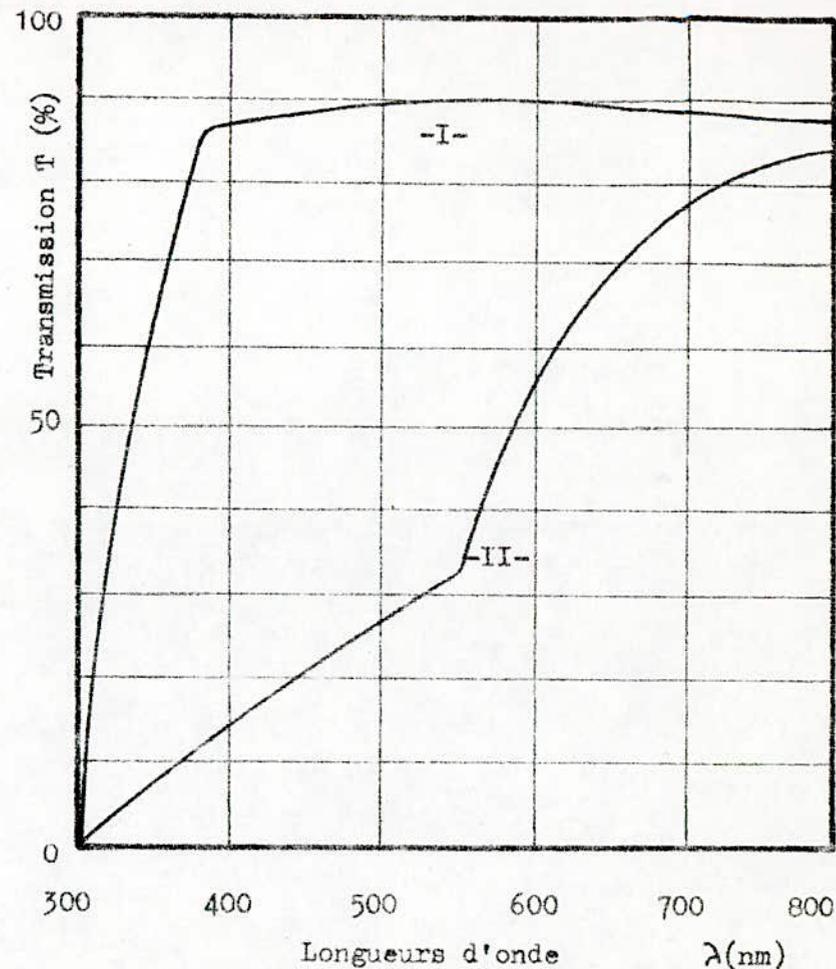


Figure IV-2 : Coloration du verre flotté (fi) par le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 $t = 615^{\circ}\text{C}$; $z = 30$ mn
 - I - : Verre non traité
 -II- : Verre coloré .

pentahydraté à une température de 615°C et une durée de 30 minutes .

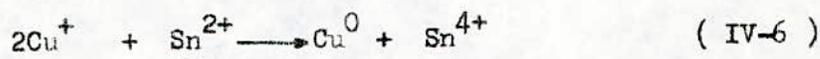
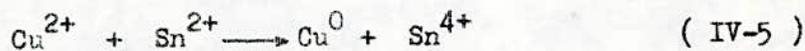
Les trois courbes de la figure IV-1 montrent une bande d'absorption dans l'intervalle compris entre 360 et 470 nm qui est due à la présence de colloïdes d'argent [51,54,62,78,84] . Cette bande se présente sous une forme bien prononcée à 420 nm pour le verre à vitres et s'élargit pour la face supérieure du verre flotté . Dans la face inférieure du verre flotté , la présence d'étain à 2% favorise la réduction des ions Ag^+ et par la suite la formation des agrégats d'argent [78] tel que :



La face supérieure ne contenant que 0,1 à 0,2% d'étain [78] permet quant à elle d'obtenir une coloration intermédiaire entre celle de la face inférieure du verre flotté et le verre à vitres sans étain .

Le spectre d'absorption présenté sur la figure IV-2 montre une bande d'absorption aux environs de 570 nm caractéristique de colloïdes ou d'agrégats métalliques de cuivre ou d'oxyde cuivreux Cu_2O [51,57] .

Dans les verres industriels étirés par la méthode classique , l'obtention de couleur rouge nécessite soit une addition d'éléments ayant plusieurs états de valence (Sb , As , ...) [39,56] , soit une irradiation par les rayons UV ou γ [51,84] . Dans le cas du verre flotté , la présence de l'étain assure la réduction selon les réactions :



La couleur rouge est atteinte directement sans traitement réducteur supplémentaire .

Quand l'absorption devient importante , le verre est coloré d'un rouge rubis identique à celui des verres rubis à l'or [22,56] .

- Influence de la température et du temps de traitement : Nous avons étudié l'influence de la température et du temps de traitement à travers les cinétiques de coloration à plusieurs températures . A partir des spectres d'absorption dans l'UV-visible , nous avons calculé les densités optiques à une longueur d'onde de 420 nm .

Le tableau IV-4 regroupe les valeurs de densité optique en fonction du temps et à plusieurs températures pour le verre flotté (fi) traité par le nitrate d'argent . Les courbes tracées à partir de ces valeurs (figure IV-3) présentent des pentes à l'origine augmentant avec une élévation de la température tandis que le temps nécessaire à la saturation de la coloration (D.O. > 2) devient plus faible .

La coloration due à la présence d'agrégats d'argent métallique , eux mêmes formés par réduction des ions argent ayant diffusé dans le verre , est d'autant plus intense que la diffusion de ces ions et leur réduction est importante sous l'action d'une température élevée . En effet , nous remarquons cette tendance surtout lorsque la température augmente au delà de 400°C .

A partir de ces courbes de la figure IV-3 , nous pouvons également obtenir pour une valeur de densité optique donnée - soit un degré de coloration désiré - plusieurs couples de valeurs . Par exemple , pour une valeur de densité optique de 0,3 , sept couples de températures et de temps de traitement sont déduits .

Une étude similaire pour le verre flotté (fs) et le verre à vitres

c (mm)	t (°C) $\sqrt{c} \frac{1}{2}$ (mm ^{1/2})	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_9
		(255)	(285)	(325)	(355)	(385)	(425)	(455)	(485)	(525)
02	1,414	-----	-----	-----	-----	-----	0,231	0,274	0,338	0,752
04	2,000	-----	-----	-----	-----	-----	0,324	0,386	0,487	1,120
06	2,449	-----	-----	-----	-----	-----	0,383	0,465	0,586	1,447
10	3,162	-----	-----	-----	-----	-----	0,459	0,581	0,738	1,883
15	3,873	0,104	0,138	0,197	0,260	0,456	-----	0,712	0,915	> 2
30	5,477	0,108	0,163	0,255	0,345	0,602	0,814	1,080	1,427	> 2
60	7,746	0,121	0,199	0,320	0,463	0,781	1,182	1,745	> 2	> 2
120	10,954	0,145	0,261	0,442	0,582	1,021	1,804	> 2	> 2	> 2
180	13,416	0,160	0,316	0,493	0,682	1,169	> 2	-----	-----	-----
240	15,492	0,173	0,345	0,528	0,697	1,262	-----	-----	-----	-----
360	18,974	0,185	0,374	0,548	0,740	1,383	-----	-----	-----	-----

Tableau IV-4 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fi) traité par le nitrate d'argent à différentes températures .

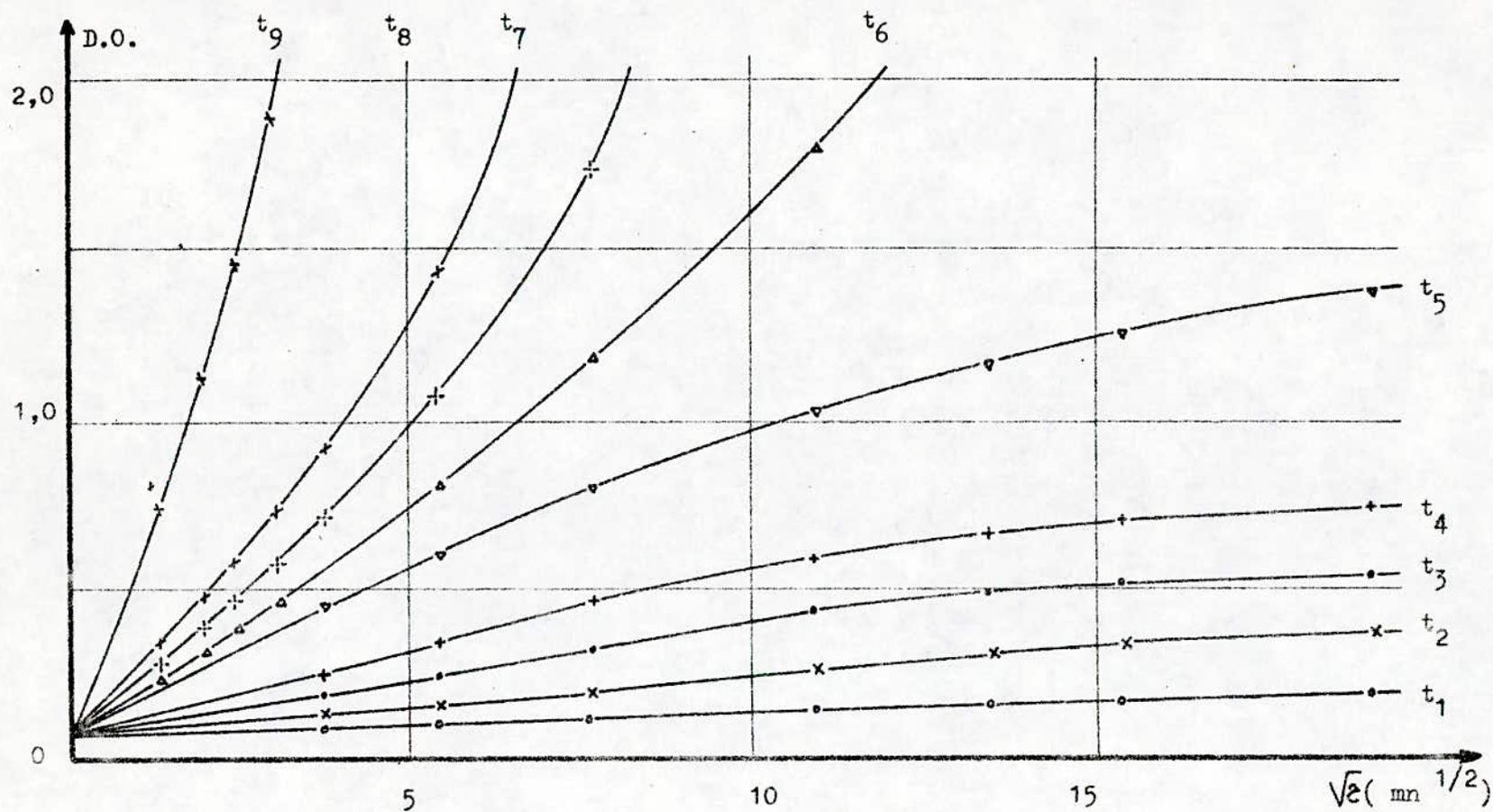


Figure IV-3 : Courbes de densité optique en fonction du temps ($D.O. = f(\sqrt{t})$) à différentes températures pour le verre flotté face inférieure traité au nitrate d'argent .

$t_1 = 255^\circ\text{C}$; $t_2 = 285^\circ\text{C}$; $t_3 = 325^\circ\text{C}$; $t_4 = 355^\circ\text{C}$; $t_5 = 385^\circ\text{C}$;

$t_6 = 425^\circ\text{C}$; $t_7 = 455^\circ\text{C}$; $t_8 = 485^\circ\text{C}$; $t_9 = 525^\circ\text{C}$.

traités par l'argent a été entreprise . Les valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fs) et le verre à vitres traités tous deux au nitrate d'argent à différentes températures sont reportées respectivement dans les tableaux IV-5 et IV-6 . Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures IV-4 et IV-5 .

Nous remarquons que la cinétique de coloration est plus rapide dans le cas du verre flotté (fi) contenant l'étain que dans le cas du verre flotté (fs) et du verre à vitres .

La coloration par le cuivre est comparable à celle obtenue par l'argent sur la face inférieure du verre flotté . Pour cela , nous avons déterminé les valeurs de densité optique à la longueur d'onde de 570 nm caractéristique des colloïdes ou agrégats métalliques de cuivre . Le tableau IV-7 regroupe les valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fi) traité au $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A partir de ce tableau nous avons tracé les courbes de densité optique en fonction du temps à différentes températures (figure IV-6) .

En comparant la cinétique de coloration par le cuivre et par l'argent à la température de 455°C , nous avons remarqué qu'elle est plus rapide pour l'argent que pour le cuivre . En effet , à cette température , le nitrate d'argent est totalement fondu alors que la température de décomposition du sulfate cuivrique n'est pas encore atteinte ($t_D > 600^\circ\text{C}$) .

De plus , l'anion joue probablement un rôle lors du processus de coloration , selon qu'il s'agisse d'un nitrate , d'un sulfate , d'un chlorure ,

λ (mn)	t (°C)		t ₁ (455)	t ₂ (485)	t ₃ (525)	t ₄ (555)
	$\sqrt{\lambda}$	$\sqrt{\lambda}^{1/2}$				
02	1,414		-----	-----	0,166	0,194
06	2,449		-----	-----	-----	0,326
15	3,873		0,123	0,157	0,304	0,483
30	5,477		0,128	0,182	0,418	0,687
60	7,746		0,185	0,286	0,622	1,059
90	9,487		-----	-----	0,798	1,363
120	10,954		0,221	0,406	1,020	1,845
180	13,416		0,272	0,584	1,525	>2
240	15,492		0,294	0,709	>2	-----
360	18,974		0,381	1,060	-----	-----

Tableau IV-5 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fs) traité au nitrate d'argent à différentes températures .

λ (mn)	t (°C)		t ₁ (525)	t ₂ (555)	t ₃ (585)	t ₄ (615)
	$\sqrt{\lambda}$	$\sqrt{\lambda}^{1/2}$				
02	1,414		-----	-----	0,135	0,176
06	2,449		0,081	0,152	0,248	0,311
15	3,873		-----	0,221	0,347	0,493
30	5,477		0,104	0,302	0,550	0,788
60	7,746		0,162	0,466	0,911	1,349
90	9,487		-----	-----	1,303	1,840
120	10,954		0,402	0,887	1,625	>2
180	13,416		-----	1,410	>2	>2
240	15,492		0,903	1,826	-----	-----
360	18,974		1,449	>2	-----	-----

Tableau IV-6 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre à vitres traité au nitrate d'argent à différentes températures .

P A R T I E

E X P E R I M E N T A L E

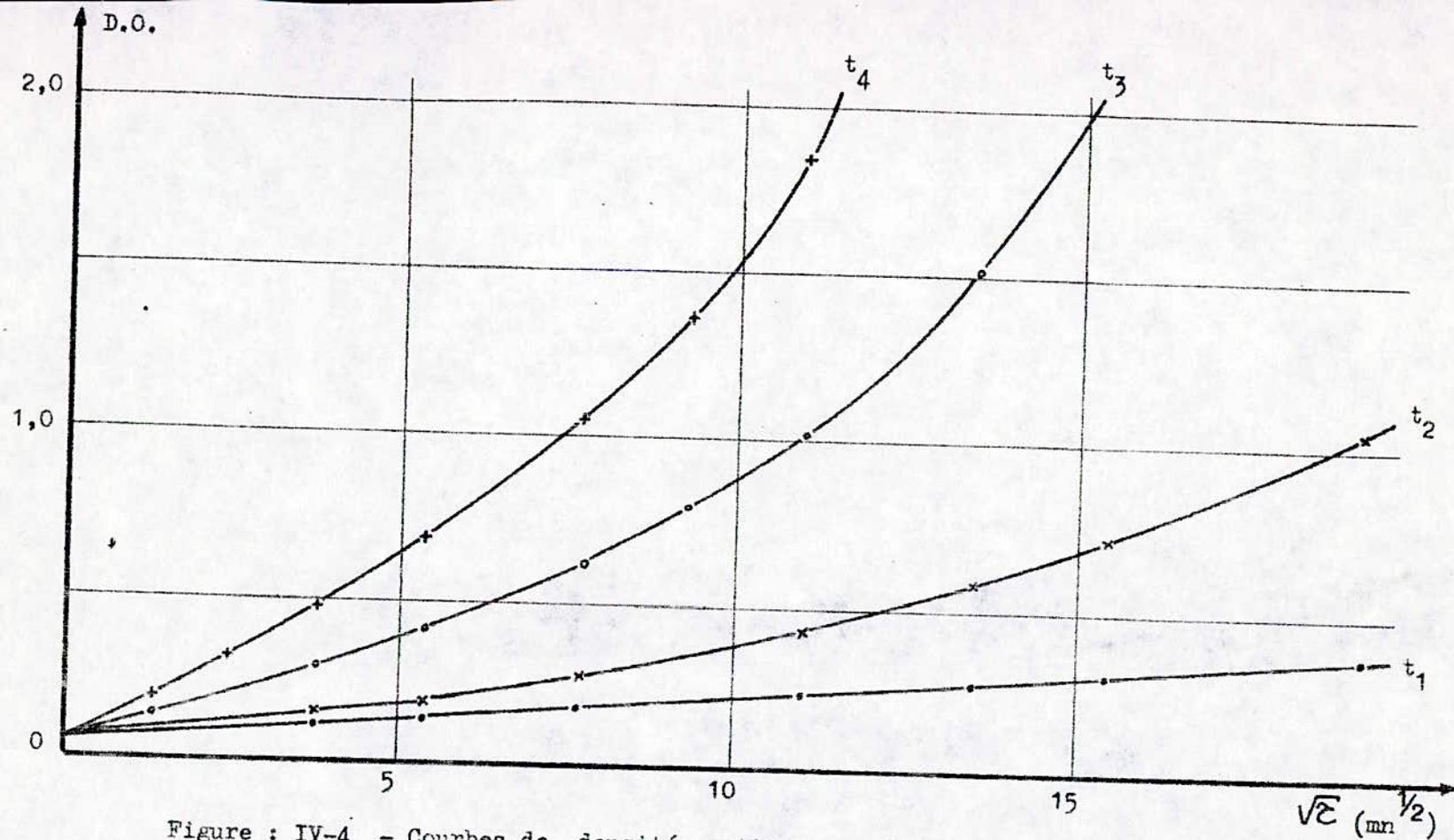


Figure : IV-4 - Courbes de densité optique en fonction du temps ($D.O. = f(\sqrt{t})$) à différentes températures pour le verre flotté face supérieure traité au nitrate d'argent .

$t_1 = 455^\circ\text{C}$; $t_2 = 485^\circ\text{C}$; $t_3 = 525^\circ\text{C}$; $t_4 = 555^\circ\text{C}$.

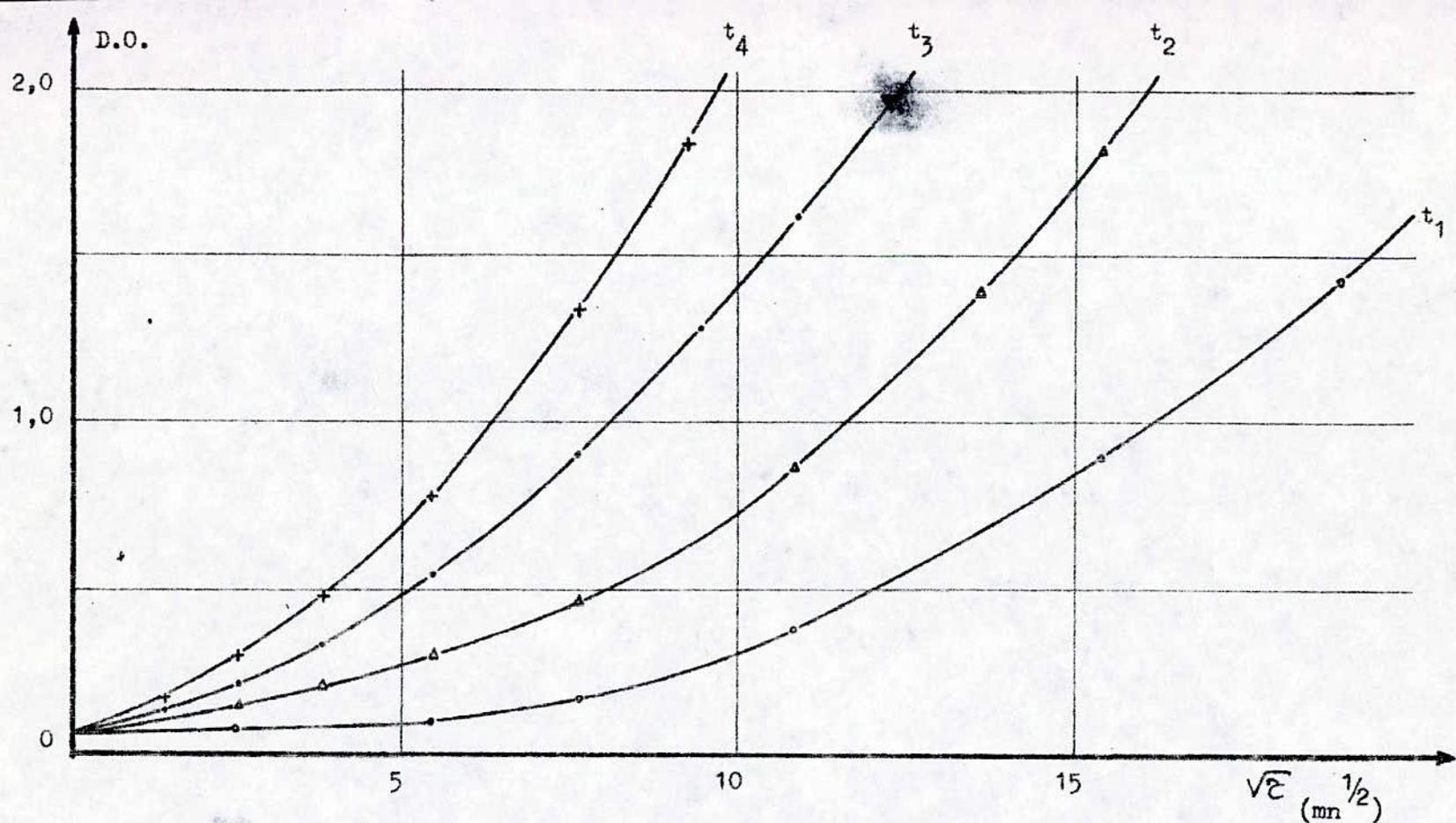


Figure : IV-5 - Courbes de densité optique en fonction du temps ($\text{D.O.} = f(\sqrt{t})$) à différentes températures pour le verre à vitres traité au nitrate d'argent .

$$t_1 = 525^\circ\text{C} ; t_2 = 555^\circ\text{C} ; t_3 = 585^\circ\text{C} ; t_4 = 615^\circ\text{C} .$$

ξ (mm)	t (°C)		t_1 (455)	t_2 (505)	t_3 (555)	t_4 (615)
	$\sqrt{\xi}$	$\xi^{1/2}$				
05	2,236		-----	-----	0,236	0,305
10	3,162		-----	-----	0,283	0,374
20	4,472		0,179	0,298	0,382	0,541
30	5,477		-----	-----	-----	0,723
60	7,746		0,262	0,447	0,643	1,087
90	9,487		-----	-----	-----	1,373
120	10,954		0,311	0,544	0,887	1,725
240	15,492		0,380	0,671	1,298	>2
480	21,909		0,434	0,805	1,943	-----
720	26,833		0,462	0,882	>2	-----
1440	37,947		0,469	0,961	-----	-----

Tableau IV-7 : Valeurs de densité optique en fonction du temps pour le verre flotté (fi) traité au sulfate de cuivre pentahydraté , à différentes températures .

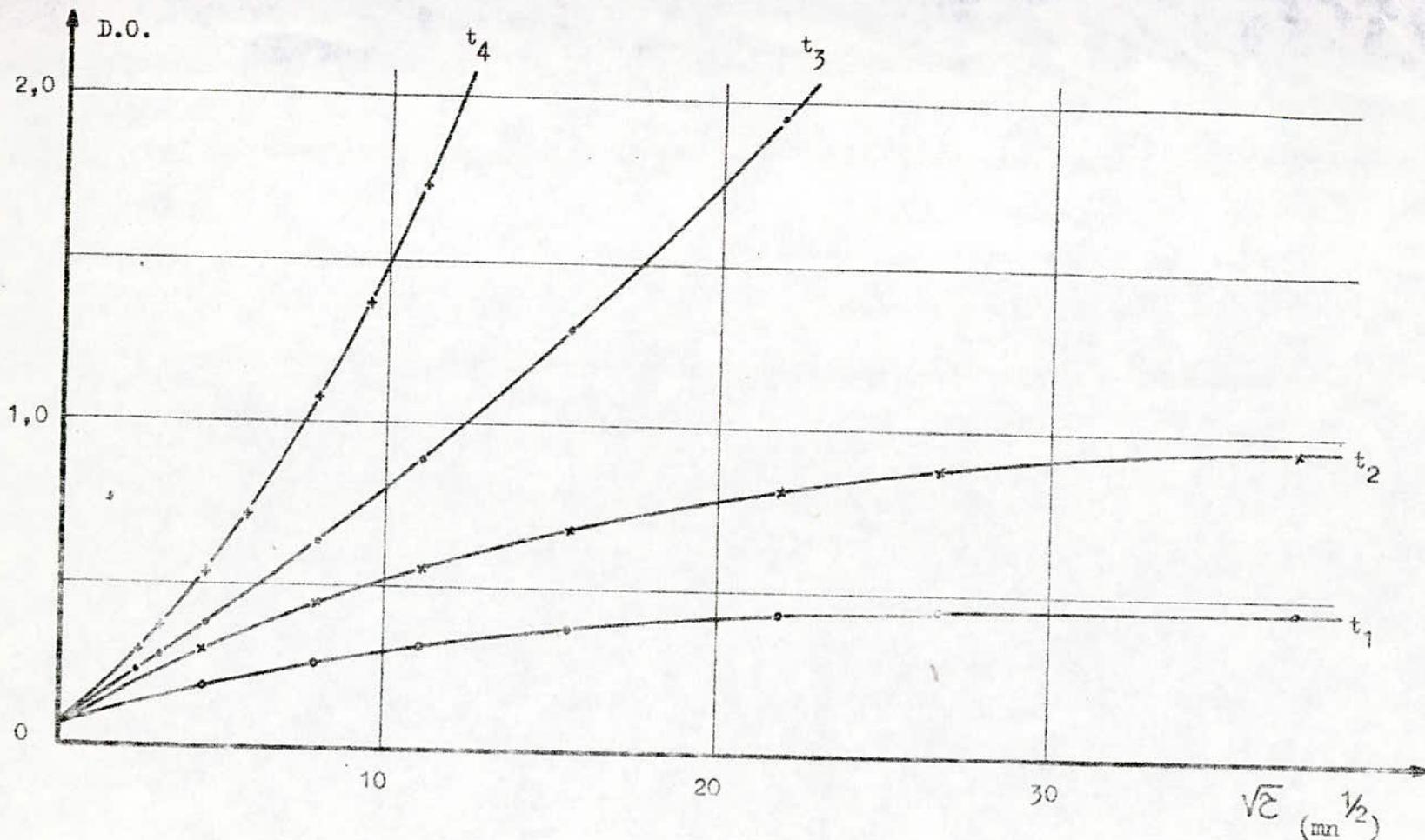


Figure : IV-6 - Courbes de densité optique en fonction du temps (D.O. = $f(\sqrt{t})$) à différentes températures pour le verre flotté face inférieure traité au sulfate de cuivre pentahydraté .

$t_1 = 455^\circ\text{C}$; $t_2 = 505^\circ\text{C}$; $t_3 = 555^\circ\text{C}$; $t_4 = 615^\circ\text{C}$.

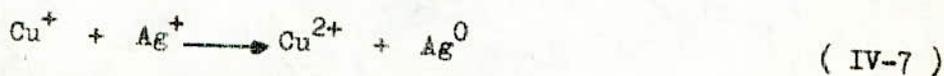
- Coloration par deux ions simultanément : Suite à la coloration du verre soit par l'argent soit par le cuivre , nous avons étudié le traitement par deux ions simultanément .

L'inspection visuelle des plaques montre une coloration marron - ambrée se rapprochant bien plus de celle obtenue par l'argent que par le cuivre .

Les spectres d'absorption du verre flotté (fi) traité à une température de 600°C et durant une heure sont donnés à la figure IV-7 .

La courbe (a) correspond à la face inférieure du verre flotté non traité ; les courbes (b) et (c) sont celles de cette même face traitée dans les mêmes conditions opératoires de température et de temps , respectivement par le chlorure cuivreux et le chlorure d'argent . La courbe (d) représente l'absorption du même verre après traitement par les chlorures de cuivre et d'argent simultanément .

Nous remarquons que l'allure de la courbe (d) est similaire à la courbe (c) et que le pourcentage de transmission est plus faible sur toute la gamme de longueur d'onde du visible . Ceci confirme les observations visuelles faites précédemment . Le traitement simultané par les deux ions colorants favorise la formation de colloïdes d'argent . Ceci est en accord avec les résultats d'autres travaux [54] effectués lors du traitement d'un verre dans un bain de sels fondus (chlorures d'argent et de cuivre) . Il semble donc que le cuivre joue le rôle d'agent réducteur vis à vis de l'argent :



l'argent ainsi réduit à l'état métallique va former des agrégats qui sont à la base de la coloration obtenue .

Les verres étant essentiellement des solides , les techniques de mesure du coefficient de diffusion sont analogues à celles utilisées dans le cas des cristaux .

Les profils de concentration que nous avons déterminés correspondent en pratique à l'application d'une couche mince contenant une concentration C_0 sur une surface plane d'un solide infini [3,22] . La solution est dans ces conditions la fonction :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (IV-9)$$

La détermination de D se fait alors en traçant le graphe :

$$\ln C = f(x^2) \quad (IV-10)$$

qui est linéaire .

Cependant , en superposant la fonction exponentielle de l'équation IV-9 aux profils de la figure IV-12 , nous avons remarqué que l'écart - minime aux faibles distances de pénétration - tendait à devenir sensible au fur et à mesure que la distance augmentait . La mesure du coefficient de diffusion que nous avons faite (tableau IV-8) , ne peut donc être qu'indicative et valable que pour de faibles valeurs de distances de pénétration .

$t = 600^\circ\text{C} ; \tau = 60 \text{ mn}$	$D_{\text{Cu}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D_{\text{Ag}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Echantillon traité au CuCl	$3 \cdot 10^{-11}$	---
Echantillon traité à l'AgCl	---	$1,25 \cdot 10^{-9}$
Echantillon traité à CuCl+AgCl	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$

Tableau IV-8 : Valeurs de coefficients de diffusion pour Cu et Ag .

Ces écarts pourraient n'être que le résultat d'erreurs de mesures . Cependant , cette hypothèse ne saurait être retenue seule , que si nous supposons que le coefficient de diffusion D est constant .

Les conditions opératoires ayant imposé un temps et une température constants , le seul paramètre variable , à une profondeur de pénétration donnée , reste la concentration .

Une dépendance de D vis à vis de la concentration C a été envisagée par plusieurs auteurs [3,22,63,86] , pour des verres multicomposés , comme c'est notre cas . De ce fait le coefficient de diffusion D se calcule suivant l'équation :

$$D(C_1) = - \frac{1}{2\tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^{C_1} x \cdot dC \quad (IV-11)$$

où D est déterminé pour une concentration C_1 donnée .

La méthode de BOLTZMANN-MATANO [22,85] permet de résoudre cette équation .

Nous avons alors obtenu , pour diverses concentrations , des valeurs de coefficients de diffusion . Nous avons sélectionné trois valeurs de concentrations qui sont :

- $C_1 = 0,9 C_0$ (Partie supérieure non linéaire des courbes)
- $C_1 = 0,5 C_0$ (Domaine approximativement linéaire des courbes)
- $C_1 = 0,1 C_0$ (Partie inférieure non linéaire des courbes)

Ces valeurs de coefficients de diffusion ont été regroupées au tableau IV-9 .

$t = 600^{\circ}\text{C} ; z = 60 \text{ mm}$		$D_{\text{Cu}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D_{\text{Ag}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Verre traité au CuCl	$C_1 = 0,9 C_0$	$3 \cdot 10^{-11}$	----
	$C_1 = 0,5 C_0$	$4 \cdot 10^{-11}$	----
	$C_1 = 0,1 C_0$	10^{-12}	----
Verre traité à l'AgCl	$C_1 = 0,9 C_0$	----	$1,71 \cdot 10^{-9}$
	$C_1 = 0,5 C_0$	----	$2,08 \cdot 10^{-9}$
	$C_1 = 0,1 C_0$	----	$0,65 \cdot 10^{-10}$
Verre traité à CuCl+AgCl	$C_1 = 0,9 C_0$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1,98 \cdot 10^{-9}$
	$C_1 = 0,5 C_0$	$5 \cdot 10^{-12}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$
	$C_1 = 0,1 C_0$	$9 \cdot 10^{-12}$	$8,02 \cdot 10^{-9}$

Tableau IV-9 : Valeurs de coefficients de diffusion en fonction de la concentration .

Nous remarquons que les valeurs obtenues se rapprochent de celles du tableau IV-8 pour les rapports C_1/C_0 égaux à 0,9 et 0,5 , alors qu'elles diffèrent sensiblement pour une concentration C_1 égale au dixième de la concentration initiale C_0 .

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la fonction exponentielle de l'équation IV-9 tend rapidement à devenir indépendante de la profondeur de pénétration quand celle-ci augmente . Les profils correspondants tendront donc rapidement vers une concentration nulle quand x augmente. De ce fait , l'équation IV-9 ne tient pas compte des valeurs de profondeur de pénétration au delà d'une certaine limite , alors que la dépendance de D

en fonction de la concentration fait ressortir cette correspondance .

Nous en déduisons donc que les valeurs de D reportées dans le tableau IV-9 reflètent plus fidèlement les valeurs réelles de coefficient de diffusion , à la fois en fonction de la concentration et de la distance de pénétration .

Nous notons également que les coefficients de diffusion obtenus ont le même ordre de grandeur que les valeurs mesurées par MEISTRING [63] et TERAI [38] .

Ces valeurs montrent une grande variation de D dans le cas du cuivre mais moindre pour l'argent . Nous pouvons expliquer ces différences en faisant intervenir les rayons ioniques des éléments mis en jeu . En effet, dans le cas du traitement par le cuivre uniquement , l'ion cuivreux Cu^+ de rayon égal à 0,96 Å va être échangé avec l'ion sodium Na^+ de même rayon (0,95 Å) et ce de manière réversible . Aussi la profondeur de pénétration de l'ion cuivreux dans le verre flotté n'est que de 20 µm environ .

Lors de l'échange Ag-Na , l'ion Ag^+ de rayon 1,25 Å va forcer le réseau vitreux et sera donc échangé de manière irréversible . C'est ainsi que nous notons , dans les mêmes conditions opératoires , un coefficient de diffusion plus élevé et une pénétration plus importante (100 µm) .

Dans le cas du mélange , les échanges permis sont d'une part $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$ et d'autre part $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^+$. Nous avons alors une diminution de la concentration de Cu^+ dans le verre . Cette remarque est bien illustrée à la figure IV-12-c . Cette diminution est peut être accentuée par le fait que le Cu^+ peut également servir d'agent réducteur tel que l'étain à l'argent , avec formation de Cu^{++} . L'ion cuivrique ayant un rayon ionique

bien plus faible ($0,70 \text{ \AA}$) peut rediffuser vers la pâte .

- Etude de la couche de diffusion :

Les colorations causées par la présence de colloïdes métalliques , ainsi que les profils des espèces migratrices , nous ont suggéré d'observer la couche de diffusion au microscope optique .

Ainsi , en opérant une cassure sur un échantillon traité , nous avons pu mettre en évidence une couche apparemment différente de la matrice du verre [87] .

L'inspection de cette couche permet une certaine estimation de son épaisseur et surtout permet de noter l'évolution de sa structure .

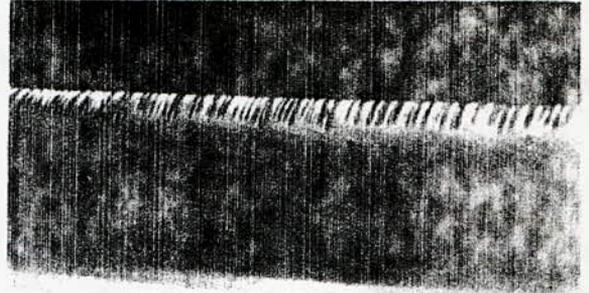
Nous avons observé l'influence du temps de traitement sur la couche de diffusion . Cependant , nous avons tout d'abord vérifié qu'il ne s'agissait pas de l'aspect d'un faciès de rupture du verre non traité , que nous avons illustré par la micrographie N°1 . La couche de diffusion sur la face inférieure du verre flotté , traitée à une température de 455°C , a été observée après différentes durées . Les micrographies N°2 , 3 et 4 correspondent respectivement aux temps 5 , 20 et 45 minutes .

L'inspection de ces trois micrographies montre qu'il existe un début de structuration de la couche superficielle par rapport à la matrice du verre . Cette structuration se fait dans le même sens que la diffusion .

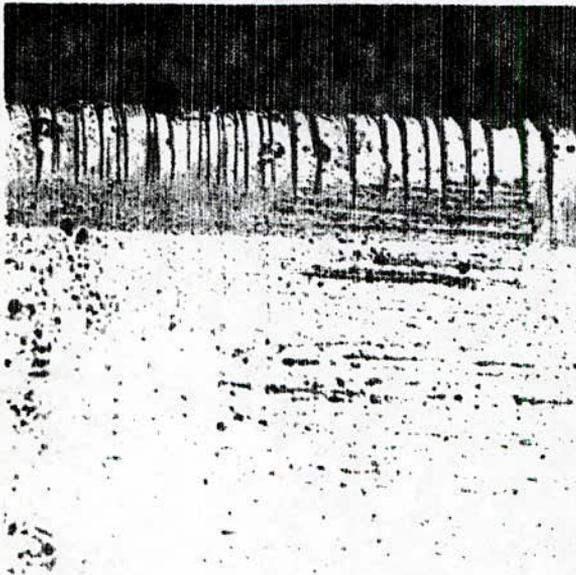
L'évolution de la couche est indiquée d'une part par l'épaisseur qui devient plus importante avec l'augmentation du temps , et par la structuration qui faible au début , devient plus marquée pour des temps plus longs .



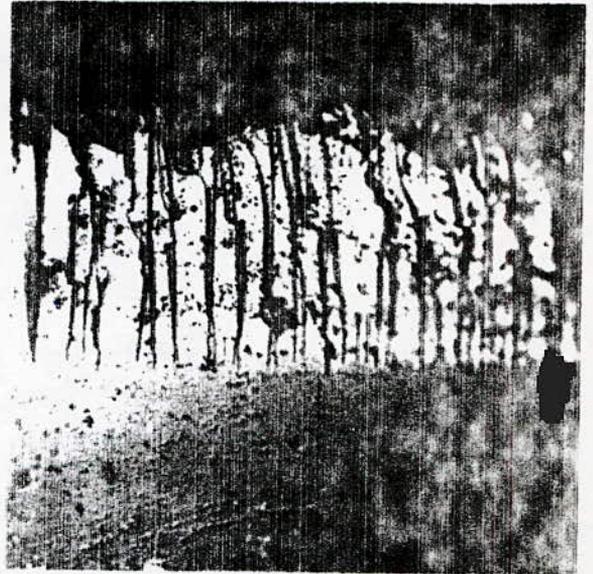
Micrographie N°1 : Faciès de
rupture du verre non traité



Micrographie N°2 : Couche de
diffusion pour un temps de 5 mn.



Micrographie N°3 : Couche de
diffusion pour un temps de 20mn.



Micrographie N°4 : Couche de
diffusion pour un temps de 45 mn .

Evolution de la couche de diffusion pour différents temps de
traitement (5, 20 ,45 minutes) .

. Agrandissement x 200 .

Dans cette étude , nous nous sommes assignés comme objectif l'amélioration de certaines propriétés du verre . Pour ce faire , deux verres plats industriels ont été considérés , le verre à vitres et le verre flotté , mis à notre disposition par l'entreprise nationale ENAVA .

Le travail a porté essentiellement sur les traitements superficiels car ils présentent l'avantage d'opérer après élaboration et mise en forme de l'objet en verre .

Sur la base des procédés industriels utilisés , le revêtement oxydo-métallique et la trempe chimique ont été retenus comme traitements de surface .

Les revêtements sont usités industriellement pour modifier les propriétés optiques du verre . Expérimentalement , les mêmes conclusions ont été observées , à savoir que des colorations jaune-orangée , ambrée-brunâtre et grise-violette ont été obtenues , lors des traitements effectués respectivement par des solutions de chlorure ferrique hexahydraté , de nitrate cuivrique trihydraté et d'acétate de cobalt .

En raison de leur absorption sélective dans le domaine des faibles longueurs d'onde , ces verres traités peuvent trouver application dans le cadre de la protection contre les rayonnements énergétiques . Leur utilisation dans le conditionnement et l'emballage de produits alimentaires cosmétiques et pharmaceutiques est également tout indiquée .

C O N C L U S I O N

En outre , la réflexion obtenue après le traitement par l'acétate de cobalt permet d'utiliser ce verre comme miroir semi-réfléchissant .

Des conditions opératoires optimales d'obtention d'un revêtement tant adhérent qu'homogène et à structure fine , sur le verre à vitres , sont proposées également . Enfin , le traitement simultané par deux sels a permis de mettre en évidence la possibilité de compensation des effets de coloration . En effet , l'addition de chlorure stanneux à la solution de nitrate cuivrique trihydraté dans des proportions définies a donné lieu à un revêtement quasiment incolore .

La synthèse du revêtement oxydo-métallique par pulvérisation est avantageuse à plus d'un titre et notamment pour les grandes surfaces à traiter , car elle peut facilement s'intégrer dans le processus de fabrication .

La trempe chimique quant à elle , est utilisée principalement pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques du verre . Cependant , une coloration est également observée lors du traitement des verres par cémentation par pâtes à base de cuivre et d'argent .

L'amélioration de la résistance mécanique a été évaluée par des essais de microdureté . Ainsi , une température élevée favorise le renforcement mécanique .

L'augmentation de la résistance chimique a été estimée par suivi des pertes de poids des échantillons , avant et après traitement , en les soumettant à des attaques acide et basique .

Les colorations obtenues vont du jaune au marron-ambéré pour les verres traités par les pâtes à base d'argent , et du rose au rouge quand le traitement est à base de cuivre . Nous avons pu atteindre la couleur rouge-

rubis , comme celle des verres rubis à l'or , lors du traitement de la face inférieure du verre flotté . L'on a également montré que pour l'obtention d'un degré de coloration donné , plusieurs couples température - temps de traitement peuvent être retenus . Cette possibilité est intéressante industriellement , car elle offre des conditions opératoires diversifiées pour un même résultat .

De plus , le traitement simultané par les deux ions cuivreux et argent , montre entre autre avantage la possibilité d'accentuer la coloration . En effet , l'ion cuivreux participant à la réduction des ions argent favorise la formation de colloïdes d'argent responsables de la coloration obtenue . Aussi avons-nous orienté notre recherche vers l'étude des phénomènes mis en jeu .

Le processus d'interdiffusion ayant été mis en évidence , notre intérêt s'est porté sur l'étude des profils de concentration qui ont permis de confirmer les résultats obtenus précédemment . C'est ainsi qu'une profondeur de pénétration plus importante des ions argent a été notée et ce malgré une concentration initiale plus faible lors du traitement simultané par deux ions .

Les coefficients de diffusion calculés sont en accord avec ceux cités par d'autres chercheurs . La détermination de ces coefficients a montré que la méthode de BOLTZMANN - MATANO est la plus adéquate .

Enfin , l'observation de la couche de diffusion au microscope optique a mis en évidence un début de structuration comparativement à la matrice du verre .

En conclusion , nous avons montré qu'il était possible d'améliorer les propriétés du verre notamment optique , mécanique et chimique ; des applications industrielles pouvant être induites .

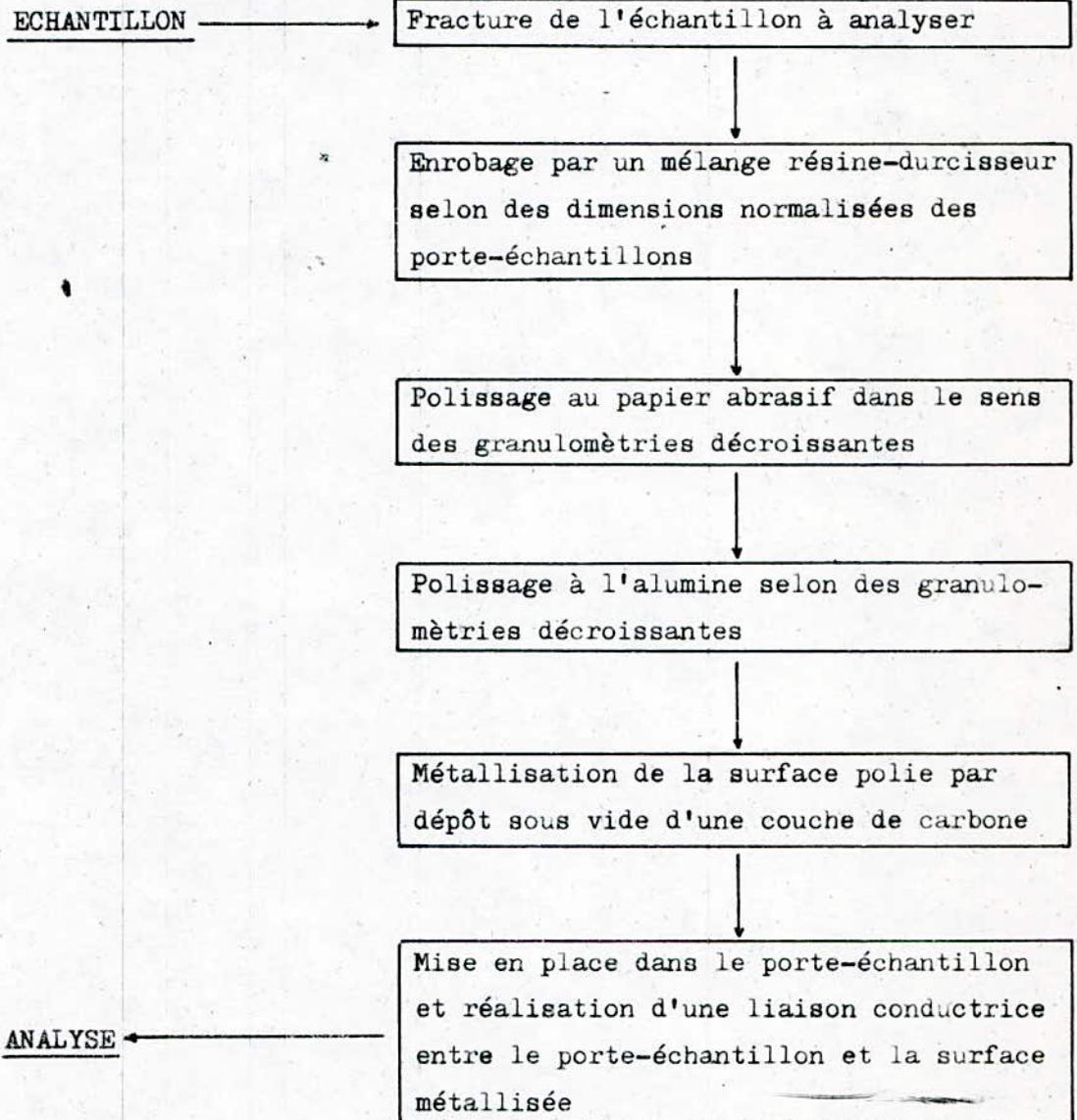
Le présent travail pourrait être poursuivi par des études portant sur l'approfondissement de la synthèse des revêtements oxydo-métalliques et des phénomènes de diffusion entrant dans la trempe .

A N N E X E S

A N N E X E - I - : Origine des produits utilisés .

N°	Désignation des produits			Origine
01	Chlorure d'antimoine	III	$SbCl_3$	BDH
02	Chlorure d'argent		$AgCl$	MERCK
03	Nitrate d'argent		$AgNO_3$	MERCK
04	Sulfate d'argent		Ag_2SO_4	MERCK
05	Acétate de cobalt	II	$Co(CH_3COO)_2$	MERCK
06	Nitrate de cobalt	II	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MERCK
07	Chlorure de chrome	III	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	BDH
08	Nitrate de chrome	III	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	MERCK
09	Acétate de cuivre	II	$Cu(CH_3COO)_2$	MERCK
10	Chlorure de cuivre	I	$CuCl$	MERCK
11	Nitrate de cuivre	II	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	MERCK
12	Sulfate de cuivre	II	$CuSO_4$	MERCK
13	Sulfate de cuivre	II	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	MERCK
14	Chlorure d'étain	II	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	MERCK
15	Chlorure d'étain	IV	$SnCl_4$	PROLABO
16	Chlorure de fer	II	$FeCl_2$	PROLABO
17	Chlorure de fer	III	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	PROLABO
18	Nitrate de fer	III	$Fe(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	PROLABO
19	Nitrate de manganèse	II	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MERCK
20	Acétate de nickel	II	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	BDH
21	Chlorure de nickel	II	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	BDH
22	Nitrate de nickel	II	$Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	MERCK

A N N E X E - II - : Préparation des échantillons pour
la microsonde électronique .



B I B L I O G R A P H I E

I N D E X B I B L I O G R A P H I Q U E

- [1] P. PINEAU , La Recherche , 85 , 60 , 1978 .
- [2] C. JANOT , Sciences et Avenir , 41 , 53 , 1982 .
- [3] J. ZARZYCKI , " Les verres et l'état vitreux " , Masson , Paris , 1982 .
- [4] K. WINNACKER , L. KUCHLER , " Traité de chimie appliquée : technologie minérale " , Tome III , Ed. Eyrolles , Paris , 1965 .
- [5] R.D. KIRK , D.F. OTTHER , " Encyclopedia of chemical technology " , 11 , J. Wiley & Sons , 1980 .
- [6] C. DUVAL , " Le verre " , Que sais-je ? , Presses Universitaires de France , Paris , 1974 .
- [7] A.A. LEBEDEV , Arb. Staatl. Opt. Inst. , Léninegrad , 2 , 10 , 1921 .
- [8] E.A. PORAYKOHITZ , J. Non Cryst. Sol. , 25 , 86 , 1977 .
- [9] W.H. ZACHARIASEN , J. Am. Chem. Soc. , 54 , 3841 , 1932 .
- [10] Mc MILLAN , " Glass ceramic " , Academic Press , London , 1979 .
- [11] B. LONG , Techniques de l'ingénieur , A 2110 , 1968 .
- [12] S. BARNIER , M. GUITTARD , Mat. Res. Bul. , 14 , 973 , 1976 .
- [13] P. PIGANIOL , " Les industries verrières " , Dunod , Paris , 1966 .
- [14] P. DANE , " Guide pratique pour l'utilisation du verre dans les ensembles mécaniques " , Dunod , Paris , 1977 .
- [15] H. MILLS , J. Non Cryst. Sol. , 47 , 27 , 1982 .
- [16] C.R. BAMFORD , J. Non Cryst. Sol. , 47 , 1 , 1982 .
- [17] D.E. CAMPBELL , Métaux - corrosion industrie , 629 , 1 , 1978 .
- [18] E. LAMBERT , J. LELONG , Silicat Ind. , 39 , 237 , 1974 .

- [19] W.H. MANRING , R.E. DAVIS , Glass Ind. , 59, 13 , 1978 .
- [20] J.S. SIEGER , J. Non Cryst. Sol. , 19 , 213 , 1975 .
- [21] F.M. ERNSBERGER , Glass Ind. , 47 , 422 , 1966 .
- [22] G.H. FRISHAT , " Ionic diffusion in oxyde glasses " , Trans. Tech. Pub. , Ohio , 1975 .
- [23] G.H. FRISHAT , J. Non Cryst. Sol. , 3 , 4 , 1970 .
- [24] G. SORARU , R. DAL MASCHIO , G. DELLA MEA , Glass Tech. , 27 , 69 , 1986.
- [25] D.J. GREEN , J. Mat. Sc. , 19 , 2165 , 1984 .
- [26] U.S. EVSTISHENKOV , A.J. KUZNETSOK , Steklo. Keram. , 5 , 23 , 1975 .
- [27] A. BANKOV , J. DIMITRIEV , Mat. Const. Ind. Silic. , 3 , 19 , 1980 .
- [28] S.M. BUDD , J. Non Cryst. Sol. , 19 , 55 , 1975 .
- [29] L. HENCH , J. Non Cryst. Sol. , 25 , 343 , 1977 .
- [30] Deuxième école d'été de microscopie électronique à balayage et d'analyse par R.X , Dépt. Phys. du Sol. , Université de Constantine , 1983 .
- [31] G. BORDCHARDT , Int. Mass. Spect. and Ion Phys. , 46 , 507 , 1983 .
- [32] P. CHAMPION , J.P. LACHARME , Vides-couches minces , 198 , 295 , 1979 .
- [33] EFG GLASSGROUP , Brevet N° 2484991 , B.O.P.I. , 52 , 1981 .
- [34] EFG GLASSGROUP , Brevet N° 2484992 , B.O.P.I. , 52 , 1981 .
- [35] ACI OPERATIONS PTY , Ltd Brit. , 1412545 , 1975 .
- [36] TOYO BOSEKI KK , U.S. 3970422 , 1976 .
- [37] S. LAJARTE , Techniques de l'ingénieur , A 2112 , 1968 .
- [38] R. TERAI , R. HAYAMI , J. Non Cryst. Sol. , 18 , 217 , 1975 .
- [39] S. BAKHTIK , V. PASPIKHAL , " Anoblissement du verre " , Litt. Const. , Moscou , 1970 .
- [40] H. HOOD , S. STOOKEY , U.S. Patent 2779136 , 1957 .

- [41] S.S. KIESTLER , J. Am. Ceram. Soc. , 45 , 59 , 1962 .
- [42] A.J. BURGRAAF , S. CORNELIESSEN , Phys. Chem. Glasses , 5 , 125 , 1964 .
- [43] A. SENDT , " Advances in glass technology " , Plenum Press , New-York , 1962 .
- [44] A.K. VARSHNEYA , J. Non Cryst. Sol. , 19 , 355 , 1975 .
- [45] M. HAEHNERT , C. ULLNER , Sprechsaal , 5 , 375 , 1979 .
- [46] R.F. BARTHOLOMEV , Am. Ceram. Soc. Bul. , 57 , 223 , 1978 .
- [47] S. LAJARTE , L'actualité chimique , 10 , 30 , 1979 .
- [48] R. GUAKER , Phys. Chem. Glasses , 12 , 64 , 1971 .
- [49] SARYOO PRASAD SINGH , G. PRASAD , Glass Ceram. Bul. , 25 , 38 , 1978 .
- [50] L.D. BOGOMOLOVA , V.A. GAN'SHIN , J. Non Cryst. Sol. , 45 , 249 , 1981 .
- [51] I. IVANOVA , J. DIMITRIEV , Mat. Const. Ind. Silic. , 8 , 25 , 1978 .
- [52] A. DURAN , F. NAVARRO , J. Mat. Sc. , 19 , 102 , 1984 .
- [53] D.G. GALIMOV , A.I. NEJCH , Fiz. Khim. Steklo , 12 , 230 , 1986 .
- [54] K. KOBAYASHI , Phys. Chem. Glasses , 20 , 21 , 1979 .
- [55] K. KOBAYASHI , J. Am. Ceram. Soc. , 62 , 440 , 1979 .
- [56] W. KIEFER , Glastechn. Ber. , 46 , 156 , 1973 .
- [57] E. PETERS , J. DIETRICH , Glastechn. Ber. , 53 , 162 , 1980 .
- [58] H. RAWSON , Phys. Chem. Glasses , 6 , 81 , 1965 .
- [59] L.D. BOGOLOMOVA , A.G. FEDOROV , J. Non Cryst. Sol. , 54 , 153 , 1983 .
- [60] G.H. FRISHAT , J. Non Cryst. Sol. , 19 , 367 , 1975 .
- [61] J. CHENG , J. HUANG , Verres Réfractaires , 35 , 98 , 1981 .
- [62] K. KOBAYASHI , Phys. Chem. Glasses , 14 , 6 , 1973 .
- [63] R. MEISTRING , G.H. FRISHAT , 10th Int. Congress on Glass , Kyoto , 1974 .
- [64] C. KAPS , G. VOLKSCH , J. Non Cryst. Sol. , 53 , 143 , 1983 .

- [65] S. SAKKA , K. KAMIYA , J. Non Cryst. Sol. , 52 , 77 , 1982 .
- [66] J. MATOUSEK , E. HLAVACEK , Silikaty , 3 , 203 , 1979 .
- [67] G.H. FRISHAT , T. RICHTER , Glastechn. Ber. , 56 , 560 , 1983 .
- [68] J. HLAVAC , J. MATOUSEK , IXe Congrès Int. du Verre , Versailles , 1971 .
- [69] G.O. JONES , " Glass " , Chapman & Hall , New-York , 1971 .
- [70] J. KOCIK , J. NEBRENSKY , Sprechsaal , 117 , 780 , 1984 .
- [71] W.A. WEYL , " Coloured glasses " , Soc. Glass Tech. , Sheffield , 1951 .
- [72] E. BAIOCCHI , A. MONTENERO , J. Non Cryst. Sol. , 46 , 203 , 1981 .
- [73] P. VANDEPLANQUE , " L'éclairage " , Technique et doc. , Paris , 1981 .
- [74] C.R. BAMFORD , Phys. Chem. Glasses , 3 , 189 , 1962 .
- [75] L.D. BOGOMOLOVA , V. JACHKIN , XIe Int. Congress on Glass , Prague , 1977 .
- [76] J.C. MIALOCQ , Techniques de l'Ingénieur , P 2725 , 1985 .
- [77] F. YAGOUR , D. LYAKOV , Ier Colloque National de Chimie , Alger , 1982 .
- [78] J.E. SHELBY , J. VITKO , J. Non Cryst. Sol. , 52 , 107 , 1982 .
- [79] D. FRANCOIS , Techniques de l'ingénieur , M7 , 1984 .
- [80] J. LIGNON , R. MAILLEBUAU , " Technologie des fabrications mécaniques - étude des matériaux - " , Tome I , Ed. Delagrave , Evreux , 1975 .
- [81] L. LAKHTINE , " Métallographie et traitements thermiques des métaux " , Ed. Mir , Moscou , 1978 .
- [82] M. PROKOPOWICZ-PRIGORINE , W. SPREVTELS , J. Chim. Phys. , 83 , 7 , 1986 .
- [83] H. SHOLZE , J. Non Cryst. Sol. , 52 , 91 , 1982 .
- [84] J. DIMITRIEV , I. IVANOVA , Mat. Const. Ind. Silic. , 18 , 39 , 1977 .
- [85] J. CRANK , " The mathematics of diffusion " , Clarendon Press , Oxford , 1957 .

[86] J. MATOUSEK , J. BLAZEK , Silicaty , 23 , 193 , 1979 .

[87] F. YAGOURB , D. LYAKOV , 13th Int. Congress on Glass , Hambourg , 1984 .