

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

14/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات

BIBLIOTHEQUE - المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

TRAITEMENT SUPERFICIEL

ET

COLORATION DU VERRE

Proposé par :

M^{me} F.YAGOUB

Etudié par :

A. EL ALOUANI

N. BEGGAH

Dirigé par :

M^{me} F.YAGOUB

PROMOTION 1996

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

A la mémoire de ma mère qui nous a quitté

à l'aube d'un printemps plein de vie

A mon père

A mes frère et seurs

A ma tante OUNISSA

A tous mes amis

Je dédie ce modeste travail

Nouredine

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

A la mémoire de mes grands parents

A mes parents qui m'ont aidé et soutenu dans les plus durs moments de ma vie

A mes chers frères et soeurs

A mon oncle Said

A tous mes amis

Je dédie ce modeste travail.

Abdel - HAFID

Remerciements



Qu'il nous soit permis de présenter nos sincères remerciements à M^{me} F.YAGOUB, chargée de cours à l'E.N.P, d'avoir proposé ce sujet.

Ses conseils précis et ses directives claires nous ont été d'un apport considérable.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux président et membres du jury d'avoir accepté de juger et commenter notre travail.

Nous remercions également :

M^r TAZEBBANTE Chikh, chef de laboratoire de la société ANABIB unité de GHARDAÏA qui, sans lui les mesures de microdureté n'auraient pas avoir lieu.

Le chef de service de laboratoire de SAIDAL, qui nous a fait bénéficier des analyses sur spectrophotomètre à transmission dans l'U.V visible.

M^r KHELFAOUI Youcef, chargé de cours à l'E.N.P, et tous les techniciens du département de génie mécanique, d'avoir mis à notre disposition quelques matériels.

Toute l'équipe de l'E.N.A.V.A. unité de THENIA de nous avoir accordé une visite de l'usine .

M^r ABISMAÏL, ingénieur d'état en génie chimique de l'E.N.P promotion 93, de nous aider dans la recherche bibliographique .

A toutes celles et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, particulièrement, M^{elles} BENCHABANE Nora, BENTAHAR, M^{tres} AHMED-ZAÏD et SAADA.

TABLE DES MATIERES

PARTIE THEORIQUE



CHAPITRE I : Généralités sur le verre.	1
I-1 Définition.	1
I-2 Composition.	1
I-2-1 Oxydes formateurs.	1
I-2-2 Oxydes modificateurs.	2
I-2-3 Oxydes secondaires.	2
I-3 Elaboration.	3
I-3-1 Formation des silicates.	3
I-3-2 Formation du verre.	3
I-3-3 Affinage et homogénéisation.	4
I-3-4 Refroidissement de la masse fondue.	4
I-3-5 La recuisson du verre.	4
CHAPITRE II : Influence de l'inclusion des substances colorantes dans le verre.	6
II-1 Introduction.	6
II-2 Coloration des verres.	7
II-2-1 Coloration ionique des verres.	7
II-2-2 Coloration due aux particules dispersées (colloïdes).	12
II-2-3 Les applications des verres colorés.	15

II-3 Traitement superficiels du verre plat.	16
II-3-1 Trempe thermique.	17
II-3-2 Trempe chimique.	18
II-3-3 Revêtements.	20
II-4 propriétés mécaniques et chimiques du verre.	
II-4-1 propriétés mécaniques.	20
II-4-2 propriétés chimiques.	22
CHAPITRE III : Recherche bibliographique.	27

PARTIE EXPERIMENTALE



Page

• But et principe.	34
• Appareillage.	35
• Les produits utilisés.	35

CHAPITRE IV : Cémentation. 37

IV-1 But.	37
IV-2 Mode opératoire.	37
IV-3 Interprétation des essais préliminaires.	39
IV-4 Etude de la Cinétique de coloration.	41
IV-5 Résultats et interprétations.	42
IV-5-1 Interprétation des spectres d'absorption.	42
IV-5-2 tests chimiques.	51
IV-5-3 tests mécaniques.	56
IV-6 Conclusion.	59

CHAPITRE V : Désalcalinisation. 60

V-1 But.	60
V-2 Mode opératoire.	60
V-3 Traitement par AgNO_3 des plaques désalcalinisées.	62
V-4 Interprétation des résultats.	62
V-4-1 Interprétation de la couleur.	62
V-4-2 tests mécaniques.	66
V-5 Conclusion.	69

CHAPITRE VI : Autres méthodes de Traitement.66

VI-1 Traitement par sels fondus.	67
VI-1 But.	67
VI-2 Mode opératoire.	67
VI-3 Interprétation des résultats de l'essai préliminaire.	68
VI-4 Cinétique de la coloration par CuCl_2	68
VI-5 Résultats et interprétations.	68
VI-5-1 Interprétation des spectres d'absorption.	68
VI-5-2 Tests mécanique.	70
VI-2 Coloration en volume.	71
VI-2-1 But.	71
VI-2-2 Mode opératoire.	71
VI-2-3 Résultats et interprétations.	73
VI-2-4 Conclusion.	77

ABREVIATIONS UTILISES.

D.O	: Densité optique .
E.N.P	: Ecole nationale polytechnique.
E.N.A.V.A	: Entreprise nationale des verres et abrasifs.
F.G	: Float glass (verre flotté).
I.N.M.C	: Institut nationale de matériaux de construction.
DIN	: . . . norme allemande.
U.V.	: Ultraviolet.

SYMBOLES UTILISES.

P	: charge appliquée.
τ	: coefficient d'absorption.
ρ	: coefficient de réflexion.
γ	: coefficient qui caractérise la nature du verre.
d	: diagonale de l'empreinte.
e	: épaisseur de la plaque.
m	: masse.
Δm	: perte de poids.
H	: Microdureté.
H _v	: Microdureté VICKERS.
n	: Indice de réfraction.
R	: Résistance.
R _f	: Résistance à la flexion.
R _t	: Résistance à la traction.
S	: Surface.
T _r	: Transmission optique.
T	: Température.
T _g	: Température de transition vitreuse.
t	: Temps.
K	: Travail absorbé par la rupture.

La surface du verre est le siège d'interactions avec l'environnement ; des phénomènes de dégradation superficielle mécaniques provoquent une baisse spectaculaire des propriétés mécaniques du verre. Pour cette raison, l'étude de la surface du verre a été considérée comme primordiale, bien que techniquement difficilement abordable.

De nombreuses recherches ont été effectuées, et des procédés de renforcement de la surface ont alors vu le jour.

Parmi ces procédés, nous citons entre autres la cémentation, l'échange d'ions par sel fondu et la désalcalinisation, qui permettent de modifier la composition chimique des couches superficielles et par conséquent d'améliorer les propriétés chimiques et mécaniques du verre.

La cémentation et la méthode d'échange d'ions par sel fondu permettent également de conférer au verre une couleur, grâce à l'échange des ions alcalins par des ions colorants.

Pour le même but, la coloration en volume est également utilisée dans l'industrie verrière.

Pour cette étude, nous allons traiter du verre à vitres par différentes méthodes ~~en vue de~~ le colorer et d'améliorer certaines propriétés.

La couleur sera suivie par l'enregistrement des spectres d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre à transmission dans le visible.

La résistance mécanique sera estimée par les mesures de microdureté Vickers.

La résistance chimique sera effectuée par la détermination des pertes de poids suite à une attaque acide et une attaque basique.

PARTIE

THEORIQUE



CHAPITRE I

CHAPITRE I

I Généralités sur le verre.

II - 1 Définition.

II - 2 Composition.

II - 3 Elaboration.

I- GENERALITES SUR LE VERRE:

I-1 DEFINITION:

Le verre est un mot recouvrant une grande variété de substances de compositions ou de propriétés très différentes . Si ce terme courant sert à désigner un matériau fragile et transparent bien connu depuis l'antiquité , dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision [1] . cependant deux définitions ont été adoptées :

- Définition opérationnelle : " Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé " [2].

Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide .

- Définition structurelle : " Le verre est un solide non cristallin " [2].

C'est une définition qui ne différencie pas entre les solides amorphes et le verre .

En fait ni l'une ni l'autre des définitions n'est rigoureusement satisfaisante , la définition du verre est donc assujettie à évolution .

I-2 COMPOSITION:

La quasi-totalité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes .

L'aptitude de la vitrification est la tendance qu'aura une solution liquide des constituants à vitrifier au cours du refroidissement ; elle dépend de la proportion des oxydes formateurs et modificateurs dans la « composition » . La plupart des éléments chimiques existent sous forme d'oxydes ou des composés susceptibles de se transformer en oxydes au cours de fusion . La charge , ou composition , terme par lequel est désigné le mélange de matières vitrifiables , se compose donc , d'oxyde s formateurs ,oxydes modificateurs et des composés secondaires [2].

I-2-1 OXYDES FORMATEURS :

Les vitrifiants sont les principaux formateurs du réseau dont les plus importants sont : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ... [1,3,4] .

1-2-2 OXYDES MODIFICATEURS :

Les oxydes modificateurs sont utilisés soit pour faciliter la fusion en jouant le rôle de fondant et qui en s'insérant dans le réseau le modifient , ce sont les oxydes d'alcalins : Na_2O , K_2O , Li_2O . soit pour modifier les propriétés et ont un rôle stabilisant , ce sont les oxydes d'alcalino-terreux CaO , BaO , MgO ... [1],[3],[4].

1-2-3 OXYDES SECONDAIRES :

Ils proviennent quelquefois d'impuretés de matières principales comme le fer du sable , ou sont ajoutés volontairement en petites quantités , soit comme affinants : As_2O_3 , chlorures , fluorures , soit comme opacifiants , soit comme colorants [1],[3],[4].

Tableau I-1 : La composition de quelques verres industriels [5].

	SiO_2	SiO_3 (1)	B_2O_3	As_2O_5 ou Sb_2O_3	Al_2O_3 ou Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO
verre à vitre Pittsburgh	72,00	0,25	-	-	1,40	13,28	0,12	3,42	8,47	-	-	-
verre de flaconnage	73,35	0,42	-	0,25	0,10	16,50	0,25	0,50	7,30	-	-	-
verre pour ampoule électrique	70,00	0,20	-	0,30	1,20	16,00	0,50	3,50	6,00	-	2,00	-
verre « pyrex »	80,75	-	12,00	0,50	2,00	4,50	-	-	-	-	-	-
verre ordinaire de laboratoire	69,00	-	2,50	-	3,50	12,10	4,80	-	8,20	-	-	-
verre supremax	54,50	-	9,00	-	20,60	0,70	-	10,20	5,00	-	-	-
crystal au plomb	60,50	-	-	0,25	0,30	6,60	7,20	-	-	-	-	25,0

(1) Faible pourcentage provenant des faibles quantités de sulfates introduites dans le mélange vitrifiable et incompletement décomposés .

I-3 ELABORATION :

Les matières premières sont soigneusement mélangées dans des rapports déterminés . Le produit obtenu est la composition ou la charge . Les débris de verre provenant de l'atelier ou le cas échéant de l'extérieur sont broyés à la granulométrie désirée , débarrassés des corps étrangers et rajoutés à raison de 25 à 35 % au mélange . La composition est introduite dans le four de fusion et fondue vers 1400 à 1500 °C . Les réactions chimiques et les phénomènes physiques qui se déroulent dans le mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu du verre , sont de nature très complexe et encore imparfaitement connus à l'heure actuelle . Le cycle d'opérations , au cours desquelles le mélange vitrifiable est transformé en verre fondu apte à être mis en forme , comprend cinq étapes [1],[2] .

I-3-1 FORMATION DES SILICATES :

Sous l'influence des températures élevées du four , les hydrates sont dissociés et les carbonates , sulfates et nitrates sont décomposés sous forme d'oxydes et de gaz (CO_2 , SO_2 , ...) .

Les produits de décomposition réagissent entre eux et forment des effectifs à base de silicates tel que $6\text{SiO}_2.3\text{CaO.Na}_2\text{O}$, $3\text{SiO}_2.2\text{CaO.Na}_2\text{O}$ et $3\text{SiO}_2.\text{CaO}.2\text{NaO}$.

Dans la composition qui contient du carbonate de soude , la formation des silicates se fait vers 800 - 900 °C .

Dans les compositions qui contiennent du sulfate de sodium , la formation des silicates est beaucoup plus compliquée .

À la fin de cette étape , on obtient une masse ramollie non homogène contenant , environ 30% de grains de sable non dissous et des gaz [1]-[3] .

I-3-2 FORMATION DU VERRE :

Pendant la formation proprement dite du verre , le quartz restant se dissout dans les silicates . Après achèvement de la formation du verre , la masse vitreuse comporte une multitude de bulles . Elle n'est homogène ni du point de vue de sa composition chimique , ni du point de vue de ses propriétés physiques .

La phase de la formation du verre peut être considérée comme terminée pour les verres courants à la température de 1200 °C [1],[2],[3].

1-3-3 AFFINAGE ET HOMOGENEISATION :

A cette température de 1200 °C , le verre fondu n'est pas homogène ; de plus , il contient de nombreuses bulles des gaz issus de la dissociation des composants , de l'atmosphère du four , de la réaction avec les réfractaires ,etc. ... , et qui se trouvent piégés dans le milieu à forte viscosité [2].

Une forte élévation de température permet d'augmenter la pression de dissolution des gaz dans le verre , ainsi que leur coefficient de diffusion , si bien que les gaz dissous diffusent vers les bulles déjà formées et font monter celles-ci à la surface grâce à l'augmentation de volume et à la poussée hydraulique .

L'addition au mélange d'agents d'affinage tels Na_2SO_4 , As_2O_5 , Sb_2O_5 et CeO_2 permet d'abaisser la pression de dissociation des gaz dans le verre , au point de faciliter le dégazage de la masse fondue .

L'effet de la plus part des adjuvants d'affinage repose sur la production de gaz (SO_2 , O_2) qui sont facilement absorbés par le verre au dessous de 1200 °C mais à peu près complètement expulsés aux températures de 1400 °C . La montée des grosses bulles provoque une homogénéisation intense du verre [1].

1-3-4 REFROIDISSEMENT DE LA MASSE FONDUE :

Le verre , en fin d'affinage , a une viscosité trop faible pour pouvoir être mis en forme . On augmente sa viscosité en le refroidissant brusquement à environ 1200 °C , cette viscosité sera de l'ordre de 10^5 à 10^6 poises nécessaire à la transformation ultérieure [2].

1-3-5 LA RECUISSON DU VERRE :

Si l'on refroidit brusquement un objet en verre chaud , ses parois se figent immédiatement , et se contractent , cependant la masse interne n'est atteinte par le

refroidissement qu'avec un certain retard dû à la mauvaise conductibilité thermique du verre , ce qui provoque des contraintes entre les différentes couches du verre qui cherchent à se rétrécir les unes après les autres , il en résulte une fragilité du verre , ces tensions sont engendrées lors de refroidissement brusque du verre (**braise**) et pour éliminer toute ces tensions , on précède à une recuisson après la mise en forme des objets , cette dernière consiste à maintenir le verre pendant un temps suffisant à une température inférieure à celle du ramollissement (entre 400 et 600°C) pour permettre le relâchement des tensions sans déformation des objets , suivi d'un refroidissement lent et progressif permettant au coeur du verre de se refroidir à une vitesse identique à celle de sa " peau " .

Ce recuit doit être pratiqué uniformément sur toute la pièce afin d'éviter les gradients thermiques qui favoriseraient de nouvelles contraintes .

On peut dire que le recuit à pour objet d'annuler ou de réduire les effets de la trempe ou de détruire des tensions enregistrées à la suite d'un travail mécanique .

Une fois le processus d'obtention du verre est terminé , le verre doit subir des traitements ultérieurs . Pour le verre plat , on procède au découpage , polissage , décoration , argenture ou coloration . alors que pour les verres creux au traitement de surface par arrosage de SnCl_2 pour améliorer la résistance mécanique .

The page features a decorative border with repeating patterns and four corner ornaments. The top and bottom borders consist of a row of pointed, teardrop-like shapes. The left and right borders consist of a vertical strip of a repeating geometric pattern, with a row of pointed shapes along the inner edge. The corner ornaments are square frames containing a stylized, swirling design.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

II Influence de l'inclusion des substances colorantes dans le verre.

II - 1 Introduction.

II - 2 Coloration du verre .

II - 3 Traitement superficiel du verre plat.

II - 4 Propriétés mécaniques et chimiques du verre.

II- INFLUENCE DE L'INCLUSION DES SUBSTANCES COLORANTES DANS LE VERRE :

II-1 INTRODUCTION :

L'impression de couleur résulte d'une sorte d'intégration par les cellules de la rétine , de la nature et de la proportion des radiations qui les frappent ; on ne peut donc dissocier la notion de couleur de la composition du rayonnement qui est à l'origine [2].

L'œil humain est sensible aux rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 800 nm ,cette gamme constitue le spectre visible [20].

Dans le cas des verres , la coloration apparaît par réflexion ou diffusion d'une partie de rayonnement incident et aussi par transparence, c'est à dire , par ce qui reste du rayonnement incident après son passage à travers le verre [20].

Le verre est incolore si la composition du rayonnement émergeant est la même que celle du rayonnement incident , et si l'absorption de rayonnement est nulle ou très faible au cours de son trajet à travers le verre [20].

La coloration d'un verre peut donc être définie par sa semi-transparence , c'est à dire par la fraction de rayonnement transmise dans chaque intervalle étroit de longueur d'onde dans le spectre visible .

La semi-transparence dépend essentiellement de deux caractéristiques fonction de l'épaisseur et de la nature du verre :

- Le coefficient de réflexion ρ
- Le coefficient d'absorption τ

Soit :

e : l'épaisseur de la plaque de verre

γ : coefficient qui caractérise la nature du verre

Le facteur de transmission est défini par :

$$T = [1 - \rho]^2 \cdot \tau$$

Avec :

$$\rho = \frac{(n + 1)^2}{(n - 1)}$$

$$\tau = \exp(-\gamma * e)$$

II-2 COLORATION DES VERRES :

La coloration dans le verre peut être soit ionique , soit colloïdale , soit moléculaire .

II-2-1 COLORATION IONIQUE DES VERRES :

Les constituants de base des verres classiques (formateurs ou modificateurs tels que SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , Al_2O_3) , qu'ils soient libres ou combinés entre eux , exigent un apport d'énergie relativement grand pour passer dans un état électronique excité et ce par l'action de rayonnement ultraviolet . Un verre contenant seulement ces éléments et élaboré à partir de constituants rigoureusement purs , serait parfaitement incolore sous une épaisseur quelconque .

Les éléments , susceptibles de subir une excitation dans le spectre visible , appartiennent au groupe des métaux de transition : titane, vanadium , chrome , manganèse , fer , cobalt , nickel , cuivre et au groupe des terres rares [20].

Ces éléments donnent des ions dans les quels la dernière couche électronique n'est que partiellement occupée . Les électrons de cette dernière couche peuvent passer de cette orbite à une autre en absorbant de l'énergie lumineuse .

L'état d'excitation dépend du degré d'oxydation de l'élément , c'est-à-dire de la valence de l'élément dans le verre . Il dépend aussi de la nature du réseau vitreux et de l'entourage de l'ion colorant dans ce réseau , c'est-à-dire de son degré de coordination avec les autres constituants du verre , formateurs et modificateurs . Ainsi un verre à base d'anhydride borique a généralement une coloration différente de celle d'un verre siliceux , un verre potassique à une coloration différente de celle d'un verre sodique .

La coloration ionique dépend donc de la structure du verre .

A ce titre , la structure étant elle même fonction de la température de la recuisson et d'une manière générale du passé thermique du verre , ces paramètres jouent un rôle non négligeable sur la coloration [24].

Parmi les oxydes métalliques donnant des verres non colorés, l'échelle de «fusibilité» est la suivante : oxyde de plomb , baryum , sodium , potassium , zinc , calcium , magnésium , aluminium .

Pour les oxydes colorants , l'échelle de fusibilité s'établit ainsi : oxyde de cuivre , plomb , manganèse , cobalt , fer , uranium , chrome , nickel .

Le choix d'un agent colorant est réglé avant tout par le point de vue économique . Il est ajouté en petite quantité (de l'ordre de 1/10000) , si l'on veut conserver la transparence [21].

Nous présentons ici la coloration de quelques additifs souvent utilisés .

a) coloration par le cuivre :

Dans les verres fondus en milieu oxydant , le cuivre se présente sous l'état d'ions Cu^{2+} .

L'absorption est importante dans la gamme 550 à 800 nm , le verre est bleu , d'un bleu verdâtre puis il n'y a qu'une absorption assez faible dans la gamme des verts [20].

Dans la fusion réductrice , on obtient une coloration rouge rubis le cuivre apparaît alors comme colorant colloïdal .

L'utilisation du cuivre « vitriol » broyé a donné de bons résultats pour la coloration des verres bouteilles syphon .

Le nitrate de cuivre est fortement hygroscopique et coule à l'air , ce qui rend difficile son utilisation seul . cependant , comme dans le procédé de pulvérisation lors de l'étirage du verre plat , le nitrate de cuivre donne de meilleurs résultats que l'oxyde ou le sulfate de cuivre . On propose pour cela d'utiliser une solution de nitrate de cuivre dans l'acide nitrique , ce procédé a donné de bons résultats là où le verre n'est coloré qu'avec les ions de cuivre [22].

b) coloration par le manganèse :

L'introduction de composés peroxydés du manganèse (bioxyde de manganèse ou permanganate de potassium) dans les verres courants silicates sodocalciques développe une coloration rose-violacée, dans les verres de même type

mais potassiques ou riches en K_2O la coloration est due à des ions Mn^{3+} qui provoquent une forte absorption à 500 nm .

En milieu réducteur ou faiblement oxydant , le manganèse se présente sous forme d'ions Mn^{2+} qui ne produisent qu'une coloration jaunâtre très faible [20].

L'oxyde de manganèse utilisé ne doit pas contenir moins de 84 % de MnO_2 , à l'état naturel , il contient 0,15 à 0,2 % de Fe_2O_3 , cette teneur ne doit pas dépasser 0,5 % .

A noter aussi que les particules d'oxyde de manganèse doivent être broyées à un diamètre inférieur à 0,5 mm , si non des points noirs apparaissent dans le verre .

Pour avoir une bonne reproductibilité de la coloration du verre avec le manganèse , l'utilisation du permanganate de potassium a été développée dans le commerce , ce produit à l'état pur contient plus de 99,5 % de $KMnO_4$ et pratiquement pas de fer .

Pour la production de bouteilles d'emballage (couleur marron) , on utilise des oxydes de manganèse qui sont moins nobles ou bien des déchets qui résultent de la transformation des minerais de manganèse , ces déchets contiennent 40 à 55 % de MnO_2 et K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , de l'humidité et de faibles quantités d'autres oxydes .

Cependant , les composés de manganèse sont relativement de faibles colorants , ceci est dû que dans le verre , on ne retrouve qu'une faible quantité de manganèse sous forme de Mn^{3+} qui est la forme colorante [22] .

c) coloration par le cobalt :

Dans les verres silicatés , le cobalt se présente surtout sous forme d'ions Co^{2+} qui provoque une forte absorption dans le vert , le jaune et l'orange .

Il en résulte une coloration bleue , d'un bleu un peu violacé car il y a une transmission notable dans le rouge .

Le pouvoir colorant des ions Co^{2+} est très élevé , et se manifeste déjà pour des teneurs dans le verre de 0,001 % [20].

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 ou noir de cobalt est le colorant le plus utilisé dans l'industrie du verre .

Il est important de connaître la teneur de CoO dans les composés utilisés pour la coloration et faire des dosages exacts , ces dosages sont facilités par l'utilisation de Co^{II} phosphate à une teneur de 43 % de CoO ou paillettes de CoO mises en fusion qui contiennent 3 à 8 % de CoO .

Les paillettes de cobalt seront produits par fusion de sables , de potasse et d'oxyde de cobalt , ce mélange ainsi fondu sera trempé dans l'eau et broyé finement [22].

d) coloration par le fer :

La coloration par les oxydes de fer est la plus courante , puisque les matières premières les plus pures en apportent au verre un minimum de 0,02 % .

Le fer existe dans le verre sous les formes ioniques Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Sous la forme Fe^{2+} , l'absorption des radiations excitatrices s'opère dans le proche infrarouge et le visible rouge , le verre est bleu .

Sous la forme Fe^{3+} , le fer requiert une énergie plus importante pour être excité , l'absorption s'effectue surtout dans le proche ultraviolet et les courtes longueur d'onde du spectre visible , le verre est jaune .

Comme il est difficile d'obtenir un verre ne contenant que des ions Fe^{2+} , la coloration d'un verre contenant du fer varie du bleu au jaune verdâtre [20].

Certains verres d'emballage (bouteilles , flacon pharmaceutique) sont colorés à bon prix avec le fer qui se trouve dans les minerais naturels ; ces derniers doivent , à cause de la variation de la composition , être constamment analysés chimiquement .

La magnétite Fe_3O_4 est très utilisée pour la production des verres solaires et les filtres neutres gris .

Un bon colorant doit contenir 28 à 31 % de FeO , 66 à 69 % de Fe_2O_3 .

Le carbonate de fer ou l'oxalate ($FeCOO_2$) sont utilisés pour la production de verre qui absorbe de la chaleur et qui paraît transparent dans le visible . A cette catégorie appartient le verre pour automobiles et les matériaux photographiques en raison de la protection contre la chaleur [22].

e) coloration par le vanadium et l'uranium :

Dans les verres usuels à base de silice , le vanadium est présent surtout sous la forme d'ions V^{3+} qui développent une coloration verte .

Mais les colorations varient notablement en fonction de la teneur du verre en éléments alcalins , le vanadium paraît être également sous forme d'ions V^{4+} .

L'uranium donne des coloration jaunes verdâtres ; les verres à l'uranium sont fluorescents [20].

f) coloration par le chrome :

Le chrome peut , suivant le degré d'oxydoréduction du verre , se présenter sous l'état d'ions Cr^{3+} et Cr^{6+} .

On retrouve dans le verre les colorations des solutions aqueuses ; jaune dans le cas de Cr^{6+} et verte dans le cas de Cr^{3+} .

Comme pour le fer , il y a généralement , dans les verres fondus en milieu oxydant , présence simultanée d'ions Cr^{3+} et Cr^{6+} , ce qui entraîne une intense absorption dans l'orangé et le rouge clair , les verres ont en conséquence une coloration verte [20].

Dans l'industrie , on utilise le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pour sa teneur élevée en chrome , et aussi par ce qu'il se dissout dans le verre plus facilement que l'oxyde ou l'hydroxyde de chrome .

On utilise aussi le minerai chrome en tant que colorant pour la production des bouteilles vertes , et cela pour des raisons économiques .

Un autre moyen bon marché pour la coloration en vert des bouteilles , c'est le résidu du chrome lors de la fabrication des alliages Fe-Cr [22].

g) coloration par le nickel :

La coloration obtenue par les composés à base de nickel est brun-rouge jusqu'à violette et quelques fois jaune-verte .

Dans l'industrie du verre , on utilise les deux oxydes NiO et Ni_2O_3 .

A cause de la forte action colorante du nickel et en raison des fluctuations des concentrations et des différents composés du nickel il est nécessaire d'effectuer un contrôle de la composition [22].

h) coloration par les terres rares :

Les terres rares développent des colorations dont les spectres sont très tourmentés .

Le néodyme provoque en particulier une absorption très importante et très aiguë dans le jaune , il en résulte une teinte violacée [20].

II-2-2 COLORATION DUE AUX PARTICULES DISPERSÉES (colloïdes) :

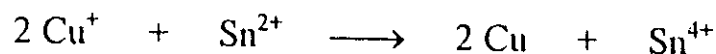
Le verre constitue un milieu où il est possible de produire des réactions de précipitation variées sous l'influence de traitement thermique ou de l'action de la lumière .

Les ions de certains métaux tels que par exemple Cu , Au , Ag , Pt , dissous dans le verre peuvent être réduits à l'état métallique en incorporant au verre des réducteurs tels que par exemple l'oxyde d'étain ou l'oxyde d'antimoine [2] .

a) Coloration par l'or et par le cuivre :

Dans le verre fondu , l'or et le cuivre sont à l'état ionisé de Au^+ et Cu^+ . Pour obtenir une coloration , on utilise des compositions contenant un composé d'un élément à valences multiples , tel que l'oxyde d'étain .

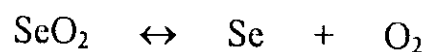
Le refroidissement ne doit pas être rapide , il faut maintenir le verre un certain temps au voisinage de la température de ramollissement pour qu'il y ait un échange électronique entre l'or ou le cuivre et l'étain .



L'or et le cuivre se séparent sous forme de fines particules qui développent une coloration rouge . Le « rubis à l'or » se développe particulièrement dans des compositions de verre contenant l'oxyde de plomb comme le cristal [20] .

b) Coloration par le sélénium :

Lorsque on introduit du sélénium ou des sélénites dans une composition neutre ou très faiblement oxydante , le sélénium , après fusion du verre , tend à se séparer sous la forme de sélénium élémentaire :



Le sélénium élémentaire développe une coloration rose. Une fusion trop oxydante maintiendrait le sélénium à l'état oxydé et le verre resterait incolore [20].

c) Coloration par le sulfure et le sulfoséléniure de cadmium :

Introduits dans des compositions de préférence riches en oxydes lourds (oxyde de zinc et de baryum), le sulfure de cadmium et de sélénium se séparent de la matrice vitreuse lors du maintien du verre à une température voisine de celle du point de ramollissement.

Les spectres de transmission des verres font apparaître un front d'absorption très brusque de côté des faibles longueurs d'onde, et une transmission analogue à celle des verres incolores vers les grandes longueurs d'onde.

Les verres ne contenant que du sulfure de cadmium sont jaunes ; le front d'absorption se situe vers 500 nm.

Lorsque les verres contiennent également du sélénium et en quantités croissantes, le front se déplace vers les grandes longueurs d'onde en passant par l'orangé et un rouge de plus en plus foncé [20].

d) Coloration par l'argent ; verres photochromes :

En introduisant du nitrate dans une composition de verre non oxydante, on obtient, lors de la cuisson du verre, et sans avoir besoin, comme pour l'or et le cuivre, de faire appel à un donneur d'électrons, une coloration jaune ambrée qui semble due à la précipitation de particules d'argent métallique.

Dans des compositions particulières, où l'on introduit des halogénures d'argent, le verre reste incolore tant qu'il n'est pas soumis à l'action de la lumière.

Sous l'action d'une vive lumière et en particulier celle du soleil, il y a, comme en photographie, formation de particules métalliques d'argent et jaunissement plus ou moins intense du verre. Le phénomène est réversible : ramené à l'obscurité le verre redevient progressivement incolore. Un tel verre, dont la coloration dépend de la lumière qu'il reçoit, est qualifié de photochrome [20].

Dans le tableau suivant, on trouvera un choix des substances les plus importantes employées pour la coloration du verre. Les indications données suppose une verre de composition 72 à 77 % en SiO_2 [1].

Tableau II-1 : Les différents oxydes colorants et leurs colorations [1] .

Type de colorant	Colorant	Couleur
- Oxyde métallique ne formant qu'un oxyde .	<ul style="list-style-type: none"> - Oxyde de cobalt . - Oxyde de nickel • et potasse • et soude . - Oxyde de neodyme . - Oxyde de didyme . - Oxyde de praséodyme . - Oxyde d'uranium . 	<ul style="list-style-type: none"> - Rouge bleuâtre . - Rouge bleuâtre . - Brun jaunâtre . - Rouge bleuâtre . - Bleu tendre . - Vert jaunâtre . - Vert jaunâtre .
- Oxydes métalliques à plusieurs degrés d'oxydation .	<ul style="list-style-type: none"> - Oxyde ferreux (FeO) . - Oxyde ferrique (Fe₂O₃) . - Mélange . - Oxyde de manganèse (MnO) - Dioxyde de manganèse (MnO₂) - Mélange - Dioxyde de cérium (CeO₂) . - Oxyde cireux (Ce₂O₃) . - Oxyde de chrome (Cr₂O₃) . - Trioxyde de chrome (CrO₃) . - Mélange . - Oxyde de vanadium (V₂O₅) . - Oxyde de cuivre (CuO) . - polysulfures alcalins . - Sulfoferrites . - Sélénium élémentaire . - polyselenium . - Sélénium de fer . - Cristal de sulfure d'antimoine . - Or métallique . - Cuivre métallique . - Cristaux de séléniosulfure de cadmium . - Sulfure de cadmium colloïdal 	<ul style="list-style-type: none"> - Bleu . - Jaune . - Vert . - Jaune pâle . - Jaune bleuâtre . - Rose à brun . - Couleur mixte . - Jaune rougeâtre . - Vert grisâtre . - Jaune . - Vert jaunâtre . - Jaune à vert clair . - Vert bleuâtre . - Jaune à rouge brun - Brun . - Rose . - Brun . - Rouge brun . - Rouge foncé . - Rose à rouge rubis . - Rouge rubis . - Rouge foncé . - Jaune .

II-2-3 LES APPLICATIONS DES VERRES COLORES :

a) Usage optique :

Les verres colorés sont utilisés pour filtrer certaines radiations .En lunetterie , il servent à protéger la vue contre un excès de lumière ou contre certains rayonnements .

Pour protéger contre un excès de lumière solaire , on utilise surtout des colorations ioniques mixtes (fer , cobalt , nickel, chrome) en choisissant des mélanges de colorants tels que l'absorption ne doit pas trop localisée dans certaines bandes du spectre du visible .

On évite ainsi que la couleur des objets vus par transparence soit notablement modifiée .

Les colorations protègent en même temps contre l'ultraviolet .

On commence également à utiliser des verres photochromés qui contrôlent automatiquement l'absorption de lumière [20].

b) Bouteillerie et flaconnage :

On emploie couramment en bouteille des colorations à base de fer et de chrome , et accessoirement de nickel , de cobalt et de manganèse pour obtenir toutes une gamme de teintes d'un vert plus ou moins jaunâtre et plus ou moins intense .

Dans les industries alimentaires et pharmaceutiques , ces verres fortement colorés , offrent l'avantage d'absorber l'ultraviolet et les courtes longueurs d'onde du spectre visible et donc les plus énergétiques .

On évite ainsi des réactions d'altération de nature photochimique de certains produits lorsqu'ils sont stockés longtemps à la lumière [20].

c) vitrage :

Les verres plats colorés trouvent une large utilisation dans le domaine du vitrage . L'objectif est de se protéger contre l'excès de rayonnement solaire et contre l'effet de serre , c'est à dire contre un échauffement excessif à l'intérieur d'un immeuble [20].

d) Décoration :

Les verres plats colorés sont également utilisés pour une multitude d'effets décoratifs , tant à l'extérieur qu'à l'intérieur des immeubles .

Les verres trempés recouverts de différents émaux colorants sont utilisés à la confection de façades par « murs-rideaux » .

La face émaillée est placée à l'intérieur en contact avec une matière isolante telle que la laine de verre .

Les effets décoratifs sont dus à la réflexion et à la diffusion de lumière vers l'extérieur de la face colorée émaillée .

Les verres imprimés colorés sont surtout destinés à des effets décoratifs à l'intérieur des immeubles . Ils sont obtenus par laminage du verre entre rouleaux dont l'un comporte un dessin [20]. Cette technique de coloration est utilisée depuis longtemps dans la coloration des vitraux des églises .

II-3 TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE PLAT :

La surface du verre est le siège des interactions avec l'environnement , la composition du verre , les modes de fusion et de formage jouent un rôle important sur l'état de la couche superficielle du verre .

La couche superficielle comprend une zone qui peut s'étendre jusqu'à une profondeur de 10 μ et plus , dans laquelle les propriétés physico-chimiques peuvent subir des variations rapides [2].

La grande résistance à l'attaque chimique vis-à-vis d'une large gamme des réactifs , rend le verre particulièrement attirant pour l'utilisation dans l'industrie chimique , pharmaceutique et alimentaire.

La résistance mécanique, quant à elle, est liée à l'état de surface; à la durée de l'application de la charge et à l'environnement, elle est déterminée par la répartition spatiale des fissures sur la surface [13].

Les méthodes de traitements superficiels donnent la possibilité de modifier dans une large domaine les propriétés du verre indépendamment de sa composition chimique et de son épaisseur [14].

Le traitement de la surface de verre a pour but d'améliorer les propriétés physiques; mécaniques et notamment peut donner une couleur agréable.

L'attaque chimique du verre peut être diminuée, soit en appauvrissant les couches superficielles en alcalins, soit en protégeant la surface par des traitements appropriés [15].

II-3-1 TREMPE THERMIQUE :

Lors de trempe thermique, les pièces de verre portées à une température voisine de la température de transformation de verre sont brusquement refroidies, soit par jet d'air qui est le procédé le plus courant, soit par immersion dans l'huile, ce qui fige les couches superficielles qui se mettent en compression alors que les couches internes se refroidissent plus lentement, et elles se contracteront à leur tour [13].

Le degré de cette trempe dépend de la température initiale de la pièce de verre et de la vitesse avec laquelle la chaleur est évacuée de la surface après la trempe [2].

On obtient par ce traitement une amélioration de la résistance à l'abrasion, au choc mécanique ainsi qu'au choc thermique.

La résistance mécanique peut être augmentée jusqu'à quatre fois [7], par contre on ne peut pas effectuer des usinages de la pièce après l'opération, parfois la présence des défauts sur la surface de verre limite les effets de la trempe thermique [13].

II-3-2 TREMPE CHIMIQUE :

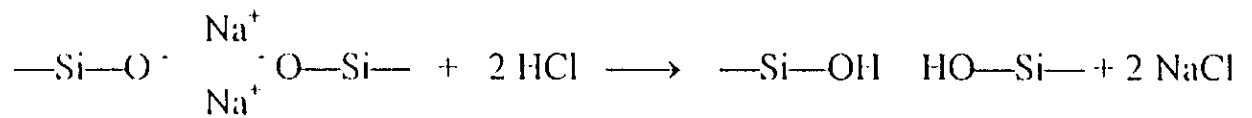
Le traitement chimique conduit à des améliorations considérables de la résistance différentes à celles obtenue dans la trempe thermique , car dans la trempe chimique on introduit dans la surface du verre des ions extérieurs ce qui conduit à un changement de la composition chimique de surface et notamment un renforcement chimique de la surface et une augmentation de la résistance mécanique [3].

Les différentes méthodes de traitement superficiel sont :

a) Désalcalinisation :

En pratique elle est réalisée dans une atmosphère de gaz (SO , SO_2 , SO_3) ou dans une solution acide en diminuant superficiellement la teneur en alcalins du verre, on crée une couche superficielle désalcalinisée de coefficient de dilatation thermique plus faible qui , au refroidissement sera mise en compression [16] .

La Désalcalinisation peut avoir lieu au cours de la cuisson , pour les verres silicosodocalciques la réaction de Désalcalinisation s'écrit :



Les ions Na^+ extraits sont remplacés par des protons qui entrent sous forme d'hydroxyles dans la structure de verre (en surface) [16].

On indique ici que dans notre étude (expérience) nous avons procédé à une désalcalinisation à faible température (100 °C), ce qui est en réalité est une attaque acide .

b) Traitement par sels fondus :

En immergeant la plaque de verre dans un bain de sels fondus appropriés , on provoque des échanges superficiels ; les cations alcalins du verre

diffusent depuis la surface vers le bain et sont remplacés par les cations du sel fondu cheminant en sens inverse. Dans ce cas il y a deux variantes: on remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible .

Par exemple , Na^+ ($r = 0,98 \text{ \AA}$) est remplacé superficiellement par Li^+ ($r = 0,78 \text{ \AA}$) à partir d'un bain de sels fondus contenant les ions de lithium .

Cette opération doit être conduite à une température supérieure à la température de transformation T_g pour permettre le fluage .

La surface du verre enrichie en Li^+ , ayant un coefficient d'expansion plus faible que celle contenant du sodium , au refroidissement il y a mise en compression des couches superficielles [14].

On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus élevé .

par exemple , Na^+ est remplacé par K^+ ($r = 1,33 \text{ \AA}$) en effectuant l'échange dans un bain de sels de potassium fondus l'ion K^+ plus volumineux, en entrant dans le réseau provoque l'extension donc la mise en compression superficielle des couches [14].

c) Cémentation :

Dans ce cas l'échange ionique est réalisé à la surface du verre au contact de la pâte contenant les ions colorants (oxydes et sels) .

Par exemple ,on remplace superficiellement Na^+ ($r = 0,98 \text{ \AA}$) par Ag^+ ($r = 1,13 \text{ \AA}$) .

L'échange d'ions est réalisé grâce à l'existence d'une légère différence entre les rayons des ions échangés .

Les ions d'argent pénètrent dans la surface à une certaine profondeur , (quelques dizaines de microns) .

Il existe dans le verre des ions réducteurs tels que Fe^{2+} , As^{3+} , (Sn^{2+} dans le verre flotté), qui réduisent les ions d'argent à l'état métallique . Les atomes métalliques sont ensuite regroupés par migration et agrégation sous forme de colloïdes ou particules cristallines.

La grosseur de ces dernières influe sur le degré de coloration .

Il existe d'autres méthodes de traitement superficiel en vue du revêtement .

II-3-3 REVETEMENTS :

Ce sont généralement des films métalliques ou d'oxydes de métaux qui sont déposés sur la surface du verre en vue d'améliorer ces propriétés notamment optiques électriques et chimiques [16].

Ils sont obtenus sous l'effet de la température élevée pour favoriser la synthèse de revêtement, mais la transformation vitreuse ne doit pas être dépassée.

Les revêtements peuvent être obtenus par plusieurs méthodes, on cite entre autres : la métallisation sous vide et la pulvérisation [19].

Le traitement superficiel apporte à la surface du verre, en plus de la couleur, une amélioration de certaines propriétés notamment mécaniques et chimiques

et pour cela nous avons vu l'intérêt d'aborder ces propriétés afin d'éclaircir les phénomènes qui règnent à la surface.

II-4 PROPRIETES MECANIQUES ET CHIMIQUES DU VERRE:

II-4-1 PROPRIETES MECANIQUES :

a) Résistance mécanique (fracture) :

Les applications du verre sont toujours limitées par la fragilité du matériau ; cette fragilité pose aux ingénieurs un défi qui a longtemps semblé impossible à relever [6]. La fragilité du verre est bien connue : c'est une propriété facile à constater mais plus difficile à définir d'une manière quantitative [2].

La résistance mécanique d'un verre est déterminée par les forces de liaison entre les différents constituants. Cependant cela n'est valable que s'il y a aucun défaut d'un autre type et c'est pourquoi on trouve une différence entre la résistance ainsi déterminée par calcul (résistance théorique) et celle mesurée [7].

Le verre est surtout résistant à la compression, il supporte plus difficilement le cisaillement ou la flexion [8]. Tableau II-2

Pour le verre industriel algérien de type silicosocalcique fabriqué par étirage à l'unité « E.N.A.V.A » de Jijel, d'épaisseur de 6 mm à une résistance à la rupture de l'ordre de $6,3 \cdot 10^7 - 9,8 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ [9],[10],[18]

La résistance mécanique varie en fonction de nombreux facteurs dont , la durée d'application de la charge, la température , les dimensions de l'éprouvette , l'état de surface, et le milieu (sec, humide) .

Tableau II-2 : Résistance à la rupture .

Compression	flexion	Traction
1000 MN/m ²	50-200 MN/m ²	30-70 MN/m ²

b) Fatigue :

S'il arrive qu'un objet en verre se brise brutalement , d'un coup , le phénomène est bien souvent précédé de la lente propagation de fissures dans la masse du verre .

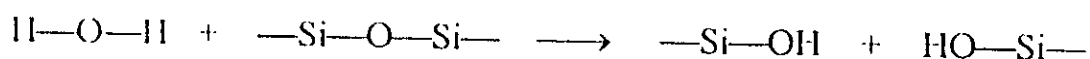
Quelque fois le processus est plus lent et plus insidieux ; de petites fissures superficielles et invisibles se propagent pendant une période « d'incubation » période suivie de l'effondrement brutal du verre quand la taille des fissures atteint une valeur critique [6].

La vitesse de propagation des fissures dans le verre peut être inférieure à un milliardième de millimètre par heure , vitesse qui correspond à une période d'incubation de plusieurs années [6] figure II-1 et figure II-2 .

On mesure ainsi des valeurs de la résistance mécanique plus faibles lorsque l'effort est appliqué pendant des temps plus longs que lors qu'il est appliqué pendant des temps courts , ce qui explique également pourquoi la résistance mécanique mesurée est faible lors que la mise sous charge est lente , que lorsqu'elle est rapide .

Dans des conditions statique , on désigne la variation de la résistance mécanique en fonction du temps , par fatigue statique [7].

L'expérience montre que ce phénomène de fatigue ou de fracture différée est le plus prononcé lorsque l'atmosphère contient de la vapeur d'eau , à cause de l'adsorption d'humidité ambiante et une réaction d'hydrolyse .



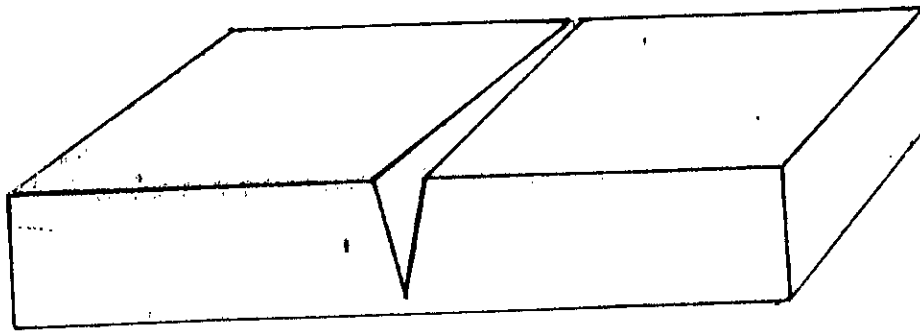
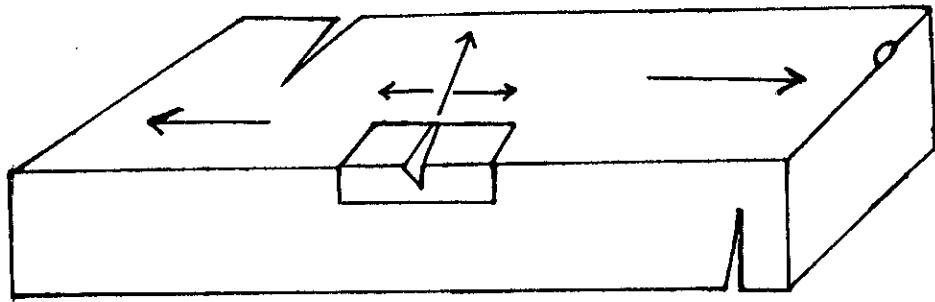


Figure II.1: Propagation des fissures au sein du verre

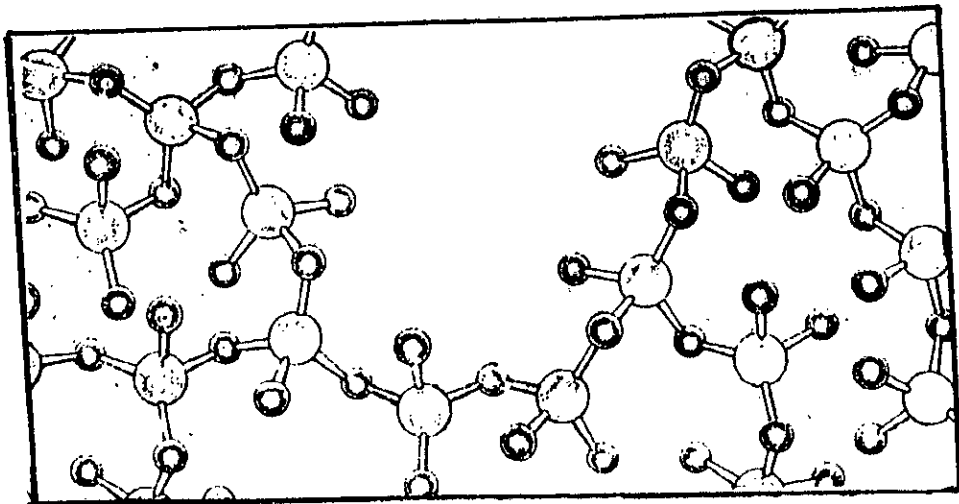


Figure II.2: modèle atomique de la croissance des fissures

En général , la résistance mécanique croît avec l'augmentation des forces de liaisons de la structure du verre [7].

Il existe de nombreuses possibilités d'améliorer la résistance mécanique on peut citer :

- méthode d'élimination des défauts de surface par l'attaque acide , l'attaque fluorhydrique ou encore par un traitement hydrothermal qui peut multiplier par six la résistance mécanique .

- La trempe thermique peut augmenter jusqu'à quatre fois la résistance du verre .

- La trempe chimique : échange d'ions qui est le but de notre projet .

c) Dureté :

Quand on considère l'imposante littérature publiée sur la microdureté du verre , on est un peu troublé de constater la difficulté de réaliser une étude comparative des différents résultats expérimentaux . L'apparition ou non de fissures autour de l'empreinte est encore un phénomène particulier délicat à considérer , mais il est maintenant acquis qu'avec des vitesses de mise en charge suffisamment faibles, on peut obtenir des empreintes non fissurées même avec des charges extrêmement élevées .

La déformation plastique de l'empreinte de microdureté croît avec la teneur en modificateur de réseau .

D'après l'explication de la microdureté donnée par DOUGLAS , on peut prévoir par analogie avec la viscosité que les oxydes alcalins diminuent la dureté [7].

II-4-2 PROPRIETES CHIMIQUES :

Le verre se distingue par sa grande résistance à l'attaque chimique vis-à-vis de presque tous les produits chimiques aux températures normales .

La connaissance des phénomènes d'interaction des verres est important pour l'industrie chimique (génie chimique) , elle est essentielle pour l'industrie pharmaceutique , où les interactions contenant-contenu peuvent avoir des incidences d'une extrême gravité, puis qu'elles peuvent avoir des incidences d'une extrême gravité , puis qu'elles peuvent conduire , dans certains cas , à des modifications insidieuses d'un médicament réparti .C'est pourquoi la technologie actuelle se soucie

constamment d'améliorer la résistance des verres aux diverses interactions possibles [11].

Le verre présente une grave attaque par certains métaux et sels fondus, tandis qu'en présence de produits organiques et de gaz, le risque est minimum.

En présence des solutions aqueuses, l'attaque est souvent minimale, mais une dégradation très importante peut survenir dans certains cas particuliers [12].

Tableau II-3 : Les produits selon leurs gravité d'attaque croissante [12].

Les produits	Remarques
Les produits organiques	Attaque négligeable.
Les gaz	Sauf : HF, F ₂ , SO ₃ , SO ₂ .
Les solutions aqueuses	Plus intéressantes et plus étudiées.
Les sels fondus.	Echange de cation et attaque de certains anions : CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻
Les métaux fondus	Surtout les alcalins et aluminium.

En général, dans le milieu aqueux, deux mécanismes peuvent intervenir : lixiviation ou extraction des ions interstitiels du réseau et destruction directe du réseau par une attaque des liaisons Si—O—Si.

Dans les solutions acides, on observe la lixiviation tandis que dans les solutions alcalines, c'est la destruction ou dissolution du réseau qui est la forme typique de l'attaque [12].

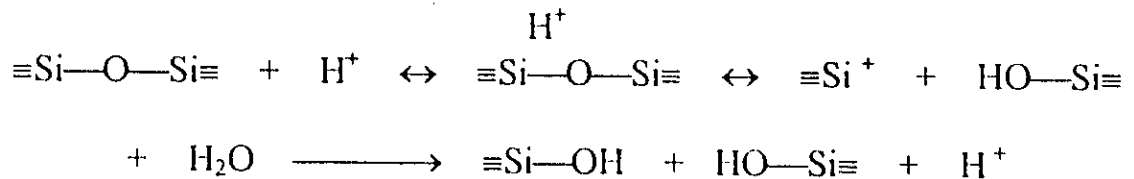
Seul l'acide fluorhydrique exerce sur le verre une attaque décelable immédiatement, au cours de laquelle le constituant principal du verre se trouve mis en solution suivant la réaction



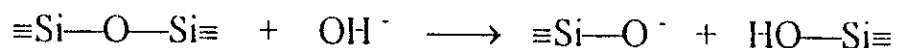
une représentation schématique du mécanisme de l'attaque acide est donnée sur la **figure II-3**. En effet il y a un échange ionique entre les ions Na⁺ du verre et les ions H⁺ provenant de solution acide et après un certain temps, une couche de silice hydratée se développe sur la surface du verre.

Egalement , on peut apprécier l'effet des acides à leurs températures d'ébullition , grâce au travail de WICHERS et AL , du N.B.S , [12] , d'où est tirée la **figure II-4** .

La réaction de décomposition hydrolytique des acides est la suivante :



L'action des alcalins sur les verres silicates est figurée sur le schéma de la **figure:II-5** , suivant la réaction :



Ici ,on voit qu'il y a une attaque nucléophile directe sur le réseau siliceux . L'importance de l'attaque est fonction de pH et de la température .

La **figure II-6** illustre la perte de poids par décimètre carré de Pyrex après contact avec des solutions alcalines typiques pendant 6 heures . De ces résultats , on a estimé la profondeur d'attaque après un an .

Il faut noter la grande différence de corrosivité des solutions alcalines par rapport à celle des solutions acides , les premières étant plus agressives .

En général , le verre présente une bonne résistance à l'eau , le mécanisme de l'attaque ressemble beaucoup à celui des acides , mais il est clair qu'une attaque du réseau silicifque se produit également .

Aux températures , au-dessous de 100 °C , l'attaque est négligeable , mais l'eau surchauffée peut attaquer le verre [12].

Vraisemblablement , au fur et à mesure que le verre relâche les éléments alcalins par le processus de lixiviation , la solution devient plus basique et , en conséquence , plus agressive vis-à-vis du verre [12].

L'attaque par les acides est la partie la plus simple à traiter, car elle représente un cas d'échange purement ionique .

Le verre de silice pur est donc particulièrement stable vis-à-vis d'une telle attaque puisqu'il ne possède dans son réseau aucun ion positif susceptible de migrer [7].

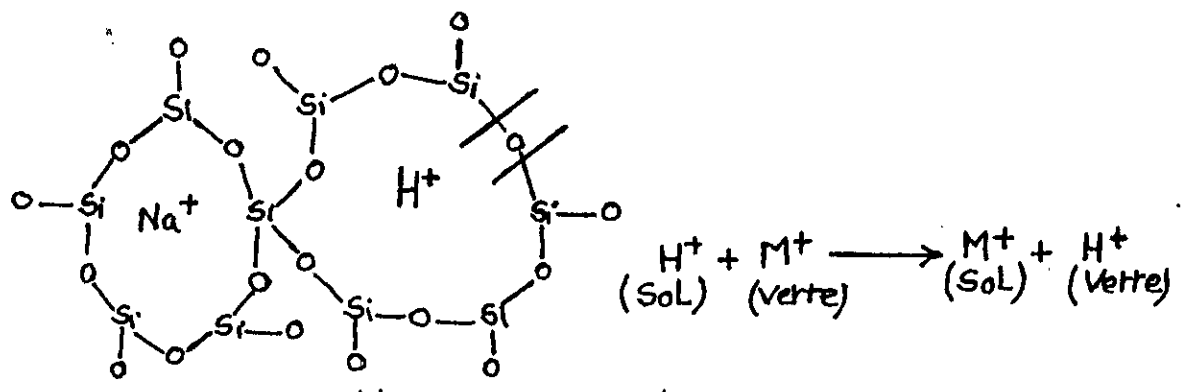


Figure II.3 : mécanisme de l'attaque acide

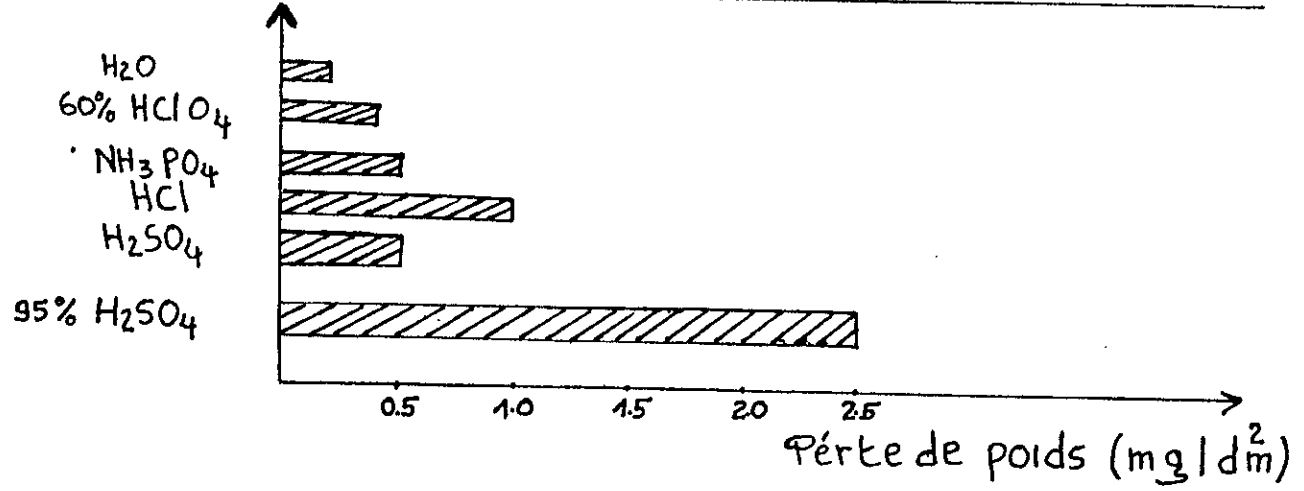


Figure II.4 : attaque du pyrex par les acides au point d'ébullition, après 6h

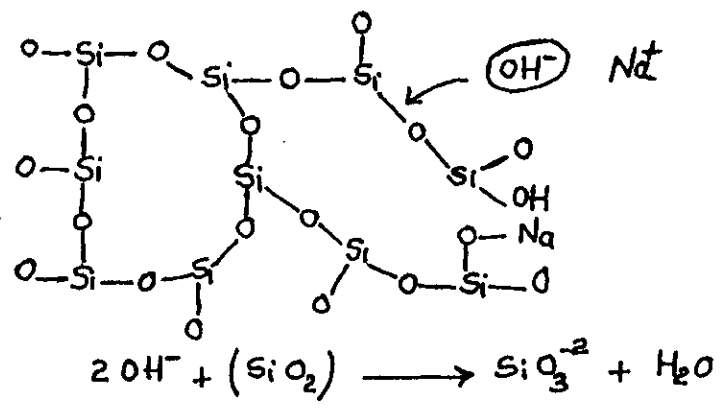


Figure II.5 : mécanisme de l'attaque alcaline

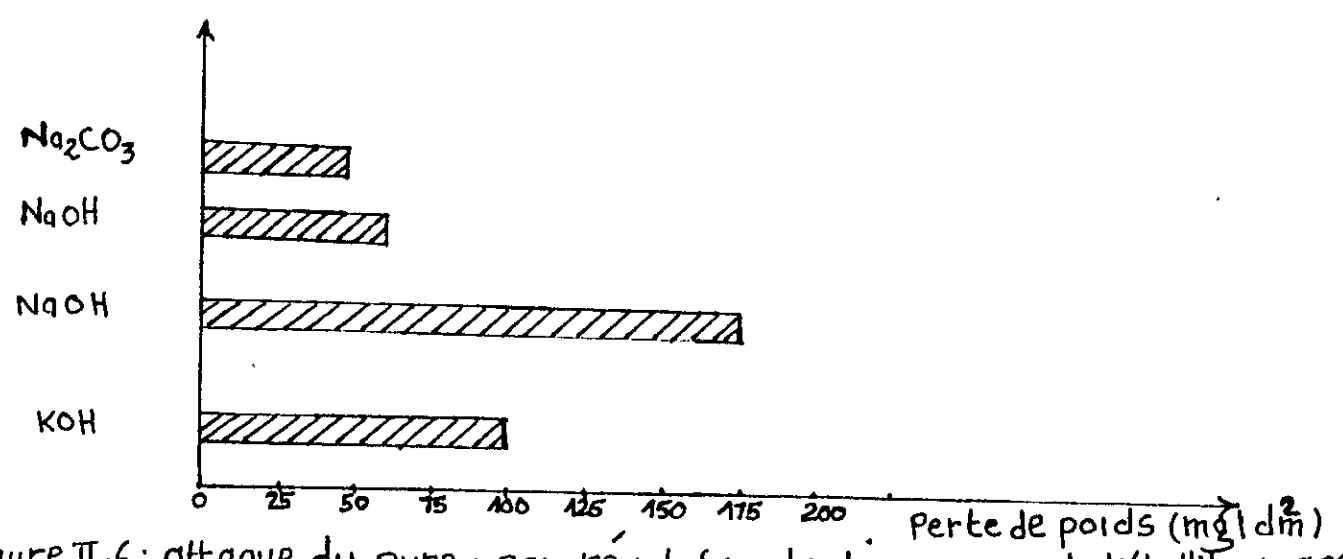


Figure II.6 : attaque du pyrex par réactifs alcalins au point d'ébullition, après 6h

The page is framed by a decorative border. At the top and bottom, there are horizontal bands with a repeating pattern of overlapping semi-circles. The left and right sides feature vertical bands with a repeating pattern of teardrop shapes. In each of the four corners, there is a square ornament containing a stylized, swirling design.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

III- Recherche bibliographique

III- RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Les traitements superficiels par échange d'ions trouvent leurs applications depuis le XI^{ème} siècle dans la coloration des vitraux des châteaux et des églises, ils sont utilisés aussi pour l'art verrier et la bijouterie.

Cette technologie de coloration est donc très intéressante car elle permet d'obtenir de nouveaux types d'écrans colorés seulement en surface et non plus dans la masse, ce qui est plus économique.

Actuellement, les chercheurs ont appliqué la méthode d'échange d'ions dans le but d'obtenir une coloration et une amélioration de certaines propriétés telles que : les propriétés mécaniques, chimiques...

Frishat [23] a proposé un mécanisme de diffusion par la méthode de cémentation et a donné les étapes de diffusion .

Williams et Weyl [24] ont indiqué dans leurs études la possibilité d'obtention d'une couleur variant du rouge-orange au jaune ou gris selon la nature de composé cuivreux utilisé, la température, le temps de traitement et enfin l'atmosphère du four. Le procédé utilisé dans cette étude est l'échange ionique par sel fondu.

Sil'vestrovich s.i ,Akimova e.m et Mirkina m.z [25] ont étudié les conditions technologiques et le mécanisme de coloration par diffusion des couches superficielles de différents verres plats dans une fonte de CuCl à 500-650 °C. Ils ont montré qu'il est possible d'obtenir ainsi une combinaison optimale des propriétés spectrales exigées et une résistance mécanique élevée du verre plat industriel.

Mistring R et ses collaborateurs [26] ont étudié les mécanismes de diffusion des ions colorants dans la surface du verre.

La coloration est obtenue par la méthode de sels fondus par AgCl, AgNO₃ et CuCl à des températures inférieures à celle de ramollissement du verre.

Ils ont utilisé aussi des mélanges eutectiques de (CuSO₄ , Na₂SO₄).

Les profils de diffusion sont mesurés par microsonde électronique .

Plusieurs chercheurs ont étudié la coloration superficielle du verre par le cuivre et l'argent . Ils ont enregistré les spectres d'absorption pour mieux confirmer la couleur tenue par échange ionique à la surface du verre et aussi pour voir l'état ionique des colorants ajoutés. C'est pour cela que l'influence des paramètres tels que la composition du verre et du sel utilisé , la température , le temps de traitement et enfin les ions réducteurs sont nécessairement étudiés.

L'enregistrement des profils de diffusion des ions alcalins et Ag⁺ ou Cu⁺ et la détermination des coefficients de diffusion ont été également étudiés [27]-[35].

Particulièrement S. Sakka , k . Kamiya et k . Kato [29] ont utilisé la méthode d'échange d'ions par sel fondu (CuCl à T = 550 °C) , pour un verre aluminosilicate . Ils se sont intéressés à l'influence de la concentration de Al₂O₃ contenue dans ce verre ainsi qu'à l'effet de la température et du temps de traitement sur l'échange ionique.

Le profil de concentration du cation diffusant à la surface du verre est mesuré par microsonde électronique.

Ils ont remarqué que l'échange ionique croit avec l'augmentation de la concentration de Al₂O₃ contenue dans le verre.

Certains chercheurs se sont intéressés à la façon d'améliorer la résistance mécanique du verre , soit par un traitement par enlèvement de matière , soit par un traitement par échanges ioniques.

Sil'vestrovich s.i et ses collaborateurs [36] ont étudié la modification physico-chimique de la surface d'un verre de silicate industriel lors de son interaction à haute température par échange d'ions avec des sels de potassium en phase solide .

Ils ont mis en évidence la nature de l'échange ionique par diffusion et son influence sur la formation de contraintes de compression à la surface , ainsi que la modification des propriétés de surface. Ils ont fait une comparaison à celles obtenues lors d'un traitement par échange d'ions dans des sels fondus.

Boguslavskij i.a , Butaeva .m , Romakina.n [37] ont étudié différents problèmes concernant la mise au point d'un renforcement du verre par échange ionique. Ils ont examiné en particulier la résistance au choc et à la flexion du verre traité et en les comparant avec celles du verre traité en volume.

v.a.Byaboy [38] a cherché les moyens d'augmenter la résistance du verre, en dissolvant la surface défectueuse dans l'acide fluorhydrique ou un réactif similaire et les moyens de conserver cette résistance par un revêtement superficiel susceptible de fournir également à la surface du verre les propriétés optiques ou électriques qu'on désire lui conférer.

La méthode de revêtement utilisée dans cette étude est soit par pulvérisation ,soit par immersion dans la solution de sel ou encore par un dépôt de films métalliques.

Takatsu . m . Aratanis , Hibino . h , Mishima . m [39] ont étudié la propagation des fissures dans des échantillons de verre trempés thermiquement présentant neuf types de figures de contraintes locales résiduelles ; la trempé des échantillons à été réalisée par contact ou par immersion dans une huile de silicone.

Haehnert . m , Ullner . e , Gehrke . e , Wihsmann . f .g [40] ont posé le problème comme suit : pour que l'échange d'ions soit efficace , il faut une teneur accrue en Na_2O et Al_2O_3 ce qui ne permet pas d'optimiser la viscosité et la dilatation

Par suite du coefficient de dilatation élevé , la résistance au choc thermique est relativement faible . L'échange d'ions peut améliorer dans certaine mesure ces propriétés.

La résistance au choc thermique dépend fortement de l'épaisseur de paroi et de la taille de l'artiele , la température maximale d'utilisation des verres renforcés chimiquement est généralement élevée que celle des verres trempés thermiquement . Les verres trempés chimiquement ont une résistance aux acides de classe 2/3 , aux bases de classe 1 et à l'eau de classe 2.

Haber r . a , Willfänger k . r , Mccauleyr . a [41] ont examiné les utilisations dans les glaçures de différents oxydes colorants : antimoine , chrome , cobalt , cuivre , fer , manganèse , nickel , praséodyme , sélénium , titane , uranium , vanadium . Ils ont considéré ensuite les caractéristiques essentielles de divers pigments bleus (à base de cobalt , vanadium - Zirconium) , verts (à base de cobalt-chrome , chrome) , Jaune (à base de sulfure de cadmium , plomb-antimoine , nickel ou chrome , praséodyme - Zircon , étain-vanadium , vanadium - Zirconium) , roses (à base de chrome - étain , chrome - alumine , fer - Zirconium) , bruns (à base de fer - chrome) , gris (à base de cobalt - nickel) , et noirs (à base de cobalt - fer , nickel) , et noirs (à base de cobalt - fer , nickel - fer - chrome) .

Sinevich a . k , Kartashova g . i , Starobinets I . g , [42] , ont étudié l'influence de colorants , de réducteurs et d'oxydes de métaux de 2^{ème} groupe sur la couleur d'un verre silicosodocalcique.

La coloration rubis est obtenue par l'introduction de CdS et Se.

Ils ont examiné la composition optimale en colorant et l'influence exercée par l'addition de $K_2CrH_4O_6$ et de charbon de bois . Ils ont dit que ZnO est nécessaire à la formation de la couleur rubis.

Duran a , Fernandez Navarro j . m , Garcia Sole J . Agullo lopez . F [43] ont réalisé un projet de coloration du verre par l'oxyde de cuivre . Ils ont suivi l'évolution

des concentrations en Cu^+ et Sn^{2+} , au cours du traitement, à l'aide de leurs bandes de luminescence, tandis que la concentration de Cu^{2+} est mesurée par spectroscopie R.P.E. Les données obtenues sont expliquées sur la base de deux réactions d'oxydoréduction simultanées, d'après lesquelles l'étain joue un rôle de tampon redox afin de régénérer le Cu^{2+} , ce qui favorise la coalescence du Cu_2O en phase colloïdale. Les mêmes auteurs [44] ont étudié la structure électronique de l'ions cuivrique $3d^{(9)}$, produisant des centres de couleur qui provoquent une bande d'absorption dans la région visible du spectre. Ils ont caractérisé cette bande par sa position, sa forme et son dédoublement pour un large domaine de compositions, comprenant des verres de silicate, de borate, de boroaluminate et de borosilicate.

La variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde et le comportement du moment magnétique complétant les informations sur l'environnement de coordinations des ions cuivreux.

A . Abou El-Azmet , H . A . El-Batal [45] ont effectué des études spectrophotométriques et magnétiques sur un certain nombre de verres borates et silicates renfermant du chrome, afin d'éclairer quelque peu la structure du verre et les formes sous lesquelles le chrome y est présent.

Ils ont étudié les effets de la concentration du chrome sous des conditions de fusion et de l'addition d'une matière oxydante ou réductrice au mélange vitrifiables.

Les résultats obtenus est la présence de chrome dans les verres sous deux états différents :

- 1) Chrome trivalent coordonné à 6 oxygènes et occupant les interstices de la structure du verre.
- 2) Chrome hexavalent formant des groupes CrO_4^{2-} .

Le rapport entre les deux formes dans les verres atteint un équilibre qui se modifie sous l'influence de facteurs tels que :

- L'activité des ions oxygénés ;
- L'activité des ions redox,
- L'énergie des réactions de transfert électroniques .

PARTIE

EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

IV - Cémentation .

V - Désalcalinisation et Cémentation

VI - Autres méthodes de traitement .

-
- *But et principe .*
 - *Appareillage .*
 - *Les produits utilisés .*

BUT ET PRINCIPE :

Notre étude consiste à inclure des substances dans le verre ou dans le mélange vitrifique en vue de colorer le verre et éventuellement d'améliorer certaines propriétés mécaniques et chimiques

Dans une première étape, la méthode de la trempe chimique est choisie comme traitement superficiel et ce pour les raisons suivantes :

Elle permet d'obtenir une coloration et une amélioration sensible des résistances mécaniques et chimiques dus au changement de la nature de la couche superficielle,[14],[15], pour cela l'évaluation de ces propriétés est d'une importance primordiale.

La trempe chimique se compose de trois méthodes à savoir la cémentation, par sels fondus et la désalcalinisation . L'influence de la température et du temps de traitement sur la coloration a été également étudiée.

Dans une deuxième étape, l'influence de l'inclusion de certains oxydes ou des sels dans le mélange vitrifique, sur la coloration du verre a été également étudiée.

La visualisation de la couleur est insuffisante; l'impression de couleur étant une sensation subjective, dépendante de la sensibilité de l'œil, c'est pourquoi nous avons procédé à une analyse par spectrophotomètre à transmission dans l'U.V. visible, ce qui nous confirme ainsi la couleur.

Les tests de la résistance aux attaques par les acides et les bases ont été effectués afin d'examiner l'effet du traitement superficiel sur la résistance chimique et l'action de l'attaque sur les centres de coloration et ce par l'enregistrement des spectres de transmission des échantillons attaqués chimiquement.

APPAREILLAGE :

Manipulation :

- Four à moufle électrique 1200 °C de marque PYROLABO.
- Four électrique 1500 °C de marque CARBOLITE.
- Etuve électrique 200 °C de marque HERAEUS.
- Broyeur en agate.
- Pulvérisette.
- Pinceau.
- Lunettes de protection.
- Tamis électrique et manuel.
- Creuset en porcelaine.
- Moule en INOX.
- Thermocouple digital.
- Balance analytique de marque SARTORIUS (10^{-4} g).
- Verre à vitre étiré d'épaisseur 2,8 mm.
- Une paire de gants.

Analyse :

- spectrophotomètre U.V visible de marque CECIL 9000 SERISS.
- Microduromètre de marque ZWICK .
- Microscope électronique de marque REICHERT .

LES PRODUITS UTILISES :

Les produits utilisés pour le traitement superficiel et la fusion sont choisis selon leurs disponibilité et après une recherche bibliographique sur les produits colorants le verre [2],[7],[20]-[22] . Ces produits sont donnés par le **Tableau N°1.**

Nous avons utilisé également :

- L'alcool à brûler .
- Une solution d'acide chlorhydrique HCl à 20 % .
- Une solution de NaOH normale (1N) .
- Résine .
- Kaolin .
- Alcool éthylique pur (dilution de la résine) .
- Eau distillée .

Tableau N° 1 : Liste des produits utilisés .

Elément	Nom du produit	Formule .
Cobalt (Co)	<ul style="list-style-type: none">• Oxyde de cobalt• Chlorure de cobalt II hexahydraté .	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 .$ $\text{CoCl}_2 , 6\text{H}_2\text{O} .$
Cuivre (Cu)	<ul style="list-style-type: none">• Sulfate de cuivre II pentahydraté .• Sulfate de cuivre II anhydre .• Chlorure cuivrique .	$\text{CuSO}_4 , 5\text{H}_2\text{O} .$ $\text{CuSO}_4 .$ $\text{CuCl}_2 .$
Nickel (Ni)	<ul style="list-style-type: none">• Oxyde de nickel II .• Sulfate de nickel trihydraté .	$\text{NiO} .$ $\text{NiSO}_4 , 3\text{H}_2\text{O} .$
Chrome (Cr)	<ul style="list-style-type: none">• Oxyde de chrome VI .• Bichromate de potassium .	$\text{CrO}_3 .$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 .$
Argent (Ag)	<ul style="list-style-type: none">• Nitrate d'argent .	$\text{AgNO}_3 .$
Manganèse (Mn)	<ul style="list-style-type: none">• Permanganate de potassium .• Oxyde de manganèse IV .	$\text{KMnO}_4 .$ $\text{MnO}_2 .$
Etain (Sn)	<ul style="list-style-type: none">• Oxyde d'étain II.• Chlorure d'étain II bihydraté .	$\text{SnO} .$ $\text{SnCl}_2 , 2\text{H}_2\text{O} .$

The page features a decorative border with repeating patterns and four corner ornaments. The top and bottom borders consist of a row of pointed, leaf-like shapes above a band of overlapping semi-circles. The left and right borders consist of a vertical column of pointed shapes next to a band of overlapping semi-circles. Each corner contains a square ornament with a stylized, swirling design.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

IV- Cémentation :

IV-1 But .

IV-2 Mode opératoire .

IV-3 Interprétations des essais préliminaires

IV-4 Cinétique de coloration par AgNO_3 .

IV-5 Résultats et interprétations .

IV-6 conclusion .

IV- CEMENTATION :

IV-1 But :

La cémentation consiste à améliorer les propriétés mécaniques et chimiques du verre grâce à un renforcement de la surface de ce dernier, et qui est dû à un échange ionique entre la pâte, contenant les ions colorants, déposée sur la surface et les couches superficielles du verre .

Dans cette partie nous avons tout d'abord trié le verre à vitre du verre flotté en testant les deux faces du verre avec CuSO_4 . Ensuite à l'aide d'un spectrophotomètre à transmission dans l'U.V visible , Nous avons suivi la cinétique de coloration du verre à vitre par AgNO_3 , puis l'influence de la température sur cette coloration .

Nous avons enfin estimé les résultats du renforcement des couches superficielles et ce par des tests chimiques et mécaniques .

IV 2 - Mode opératoire :

a)- Préparation des plaques :

On découpe des lames de verre à vitre ramené chez un vitrier de dimension ($50 \times 30 \times 3 \text{ mm}^3$) qu'on lave soigneusement à l'aide de l'eau savonneuse, et on laisse sécher à l'air libre.

b)- Préparation du mélange :

Après avoir bien broyé séparément le produit contenant l'ion colorant et le Kaolin à l'aide d'un mortier, on les mélange dans un rapport massique de (1/1). Le mélange est ensuite remixé à l'aide d'une pulvérisette et enfin passé à travers un tamis de faible dimension (100 μ).

c)- Préparation de la pâte :

On prend 1g du mélange (produit + Kaolin), qu'on met dans un cristalliseur, on ajoute ensuite de la résine goutte à goutte, on mélange jusqu'à obtention d'une pâte bien homogénéisée, qu'on étale sur les plaques de verre à l'aide d'un pinceau.

d)- Préparation de l'échantillon et traitement superficiel :

Dès que la pâte est prête, on l'étale à l'aide du pinceau sur la surface de la plaque de verre.

La couche de pâte déposée sur la plaque doit être aussi fine que possible et répartie uniformément sur la surface.

L'échantillon ainsi préparé est séché à l'air libre, ensuite dans une étuve à 150°C pendant 20min et finalement cuit dans un four à moufle à un temps et une température de traitement préalablement fixés.

La plaque est ensuite tirée et refroidit soigneusement à l'air libre afin d'éviter le choc thermique. La plaque est puis lavée et essuyée.

Ainsi, comme essai préliminaire, 12 plaques ont été traitées avec des produits différents pendant des temps 1h, 5h et 8h, à une température $T = 600^{\circ}\text{C}$.

Les résultats de l'expérience sont donnés par le Tableau IV-1

Tableau IV-1 : résultats de l'essai préliminaire :

Produit	Résultat à t = 1 h	Résultat à t = 5 h	Résultat à t = 8 h
- NiO.	pas de couleur .		
- NiSO ₄ , 6H ₂ O .	Pas de couleur .		
- Co ₂ O ₃ + Co ₃ O ₄ .	Pas de couleur .		
CoCl ₂ , 6H ₂ O	Pas de couleur .		
- CrO ₃ .	Pas de couleur .	verdâtre.	Pas de couleur .
- CuSO ₄ .	Rouge rubis .	Pas de couleur .	Pas de couleur .
- CuSO ₄ , 5H ₂ O .	Pas de couleur .		
- CuCl ₂	pas de couleur .	pas de couleur	rouge rubis .
- MnO ₂ .	Pas de couleur .		
- SnO .	Pas de couleur .		
- SnCl ₂ , 2H ₂ O .	Pas de couleur .		
- AgNO ₃ .	couleur Jaune foncé .		

IV-3 Interprétation des essais préliminaires :

Nous avons remarqué dans le **Tableau IV-1** que pour un même colorant notamment CuSO₄ , il y a apparition de la couleur rouge rubis pour certaines plaques et absence de la couleur pour certaines traitées avec le même produit à un temps plus élevé et à la même température .D'après la littérature le rouge rubis résulte d'un dépôt métallique du cuivre suite à sa réduction notamment par l'étain dans le float glass [14],[15].Donc nous avons déduit que le verre coloré au rouge rubis pouvait être du type float glass face étain , alors que celui resté incolore est soit du verre à vitre ,soit du float glass face four .

Nous avons traité avec CuSO₄ les deux faces de plusieurs plaques de verre de provenance connus , par le sulfate de cuivre . Le but de notre travail étant de traiter du verre à vitres, nous avons alors sélectionné les plaques qui n'ont pas été colorées sur

aucune des deux faces traitées, connaissant leur origine, nous avons alors acheté une grande plaque de ce verre. De plus, une vérification du comportement de ce dernier en présence de CuSO_4 a été faite avant d'aborder nos expériences.

L'apparition de couleur résulte d'un échange ionique entre le sel et la couche superficielle de la plaque de verre traitée, les ions alcalins du verre diffusent depuis la surface vers la pâte et sont remplacés par les cations du sel, ce phénomène est favorisé par la température élevée du four.

Pour les plaques de verre à vitre étiré, nous remarquons que seules celles traitées avec AgNO_3 ont donné une coloration, cela s'explique du fait que le rayon ionique de Ag^+ (1,33 Å) est légèrement plus grand que celui de Na^+ (0,98 Å), ce qui n'est pas le cas pour les ions Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Co^{3+} et Ni^{2+} qui ont un rayon ionique plus faible. [7],[14].

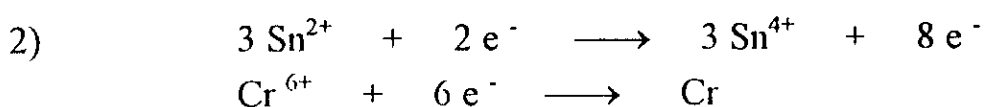
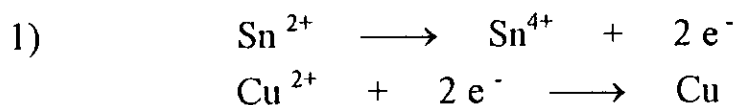
D'après certains auteurs [2], le phénomène de diffusion s'explique comme suit :

Lors de l'échauffement de la plaque de verre, la surface se dilate ce qui conduit à une expansion des pores, les ions alcalins migrent alors vers l'extérieur et sont remplacés par les cations colorants ayant un rayon ionique égal ou légèrement plus grand que celui de l'ion alcalin [14].

Lors du refroidissement, la surface de la plaque se contracte et les sites se ferment. Les cations colorants sont retenus alors à l'intérieur du verre.

Si le rayon ionique du cation colorant est plus faible que celui du cation alcalin, lors du refroidissement, les cations colorants ressortent de la surface du verre vers l'extérieur.

Dans le cas du float glass, l'apparition de couleur rouge rubis pour le cuivre et verte pour le chrome, signifie qu'il y a une diffusion des ions de ces derniers, suivie d'une réduction du cuivre ou du chrome par l'étain selon les réactions suivantes :



Seul le nitrate d'argent a donné un résultat positif sur le verre à vitres. Il est caractérisé par une basse température de fusion et trouve une large application dans l'argenture. Ce produit a été retenu pour l'étude du traitement superficiel.

IV-4 Etude de la cinétique de coloration :

Le degré de coloration ou la nuance est fonction de deux paramètres à savoir le temps et la température, c'est pourquoi dans notre étude nous avons fixé un paramètre et fait varier l'autre.

Dans la première étape, nous avons fixé la température et rechercher la coloration pour des temps différents jusqu'à obtention de la saturation.

Dans la deuxième étape, nous avons étudié l'influence de la température sur le degré de coloration en maintenant le temps constant.

Le choix de la température et du temps de traitement a été fait en se référant à des auteurs qui ont travaillé sur la cémentation par AgNO_3 [14],[15].

En première étape, nous avons fixé la température et fait varié le temps comme indiqué dans le **Tableau IV-2**.

T (°C)	t (minutes)						
520	15	45	60	120	180	240	360
580	15	30	45	60	120	180	-
620	5	10	15	30	60	120	-

En deuxième étape, nous avons fixé le temps de traitement à 30 min⁰⁵, 1 h puis 2 h et fait varier la température.

IV-5 Résultats et interprétations:

IV-5-1 - Interprétation des spectres d'absorption :

- Cinétique de coloration :

L'examen visuel des plaques de verre traitées montre une couleur Jaune . Les spectres d'absorption optique obtenus par un spectrophotomètre U.V. visible (CECIL) , confirme bien cette coloration ; Ce dernier donne le pourcentage de transmission (T%) en fonction de la longueur d'onde (λ) qui varie entre 300 et 700 nm. Nous présentons les spectres correspondant aux cinétiques de coloration à différentes températures .

Figure IV-1 spectres d'absorption de AgNO_3 à $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure IV-2 spectres d'absorption de AgNO_3 à $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$.

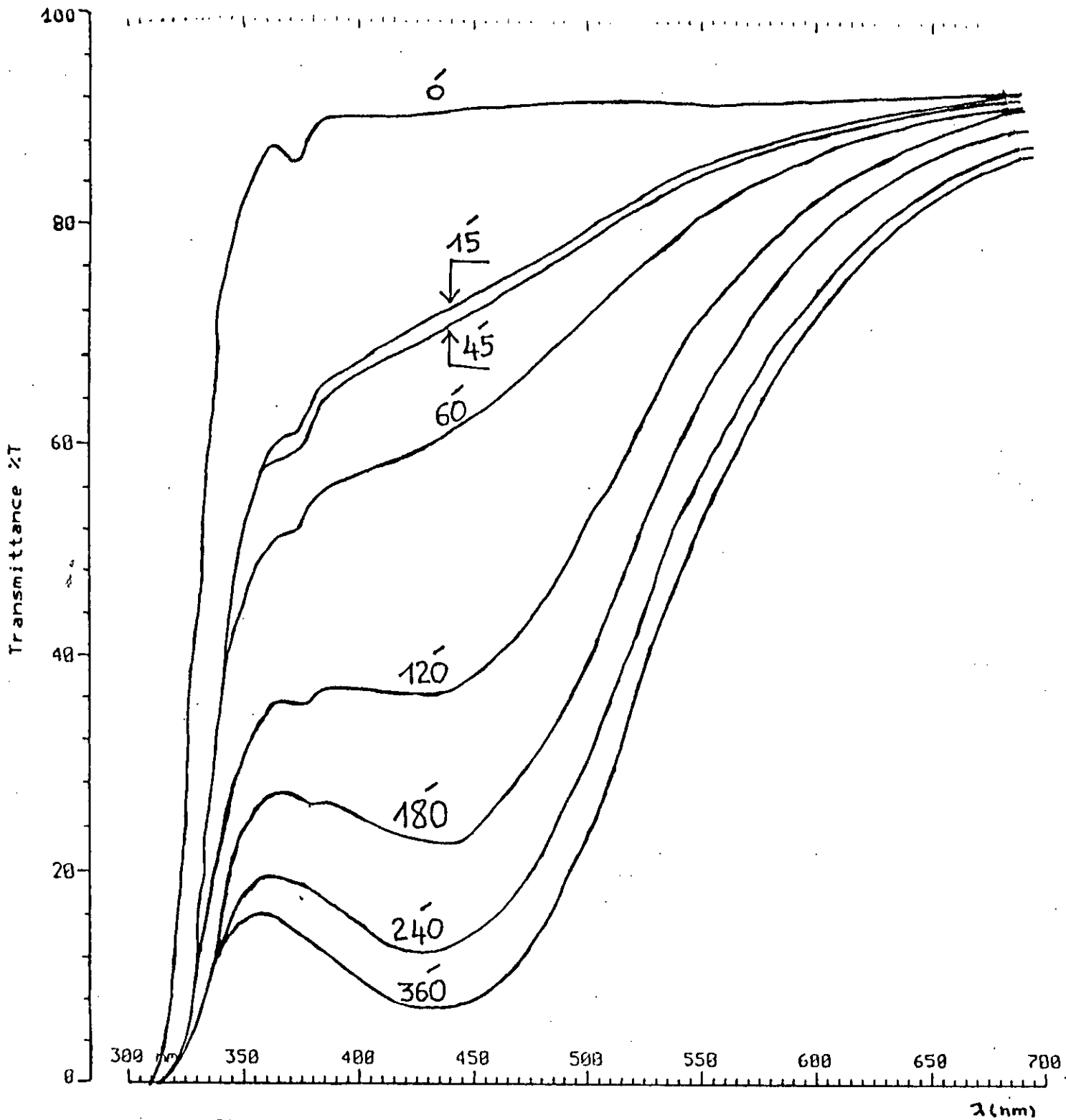
Figure IV-3 spectres d'absorption de AgNO_3 à $T = 620 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces **Figures** présentent une bande d'absorption accentuées autour de 420 nm due à la formation des colloïdes d'argent par migration et agrégation [15],[20] . Cette bande devient plus marquée avec le temps jusqu'à obtention de la saturation où la transmission devient nulle, la bande d'absorption se situe alors entre 385 et 485 nm . Ainsi, nous pourrions évaluer le temps nécessaire à 50 % de transmission, à titre d'exemple, pour $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, ce temps approche 30 minutes .

- Influence de la température à un temps fixé :

Les **Figures** IV.4, IV.5 et IV.6, représentent l'influence de la température de traitement sur le degré de coloration à des temps fixés , successivement 30 minutes , 1 heure et 2 heures.

Nous remarquons d'après ces figures que plus la température augmente plus l'absorption devient plus importante , ce qui se traduit par une rapidité de coloration .



SCAN
CECIL CE 9850

Serial No: 109107
Time: 11:55 08/06/96
Speed: 120 nm/min
Averaging: 1.8 nm
Bandwidth: 2.0 nm
Path length:

Operator:

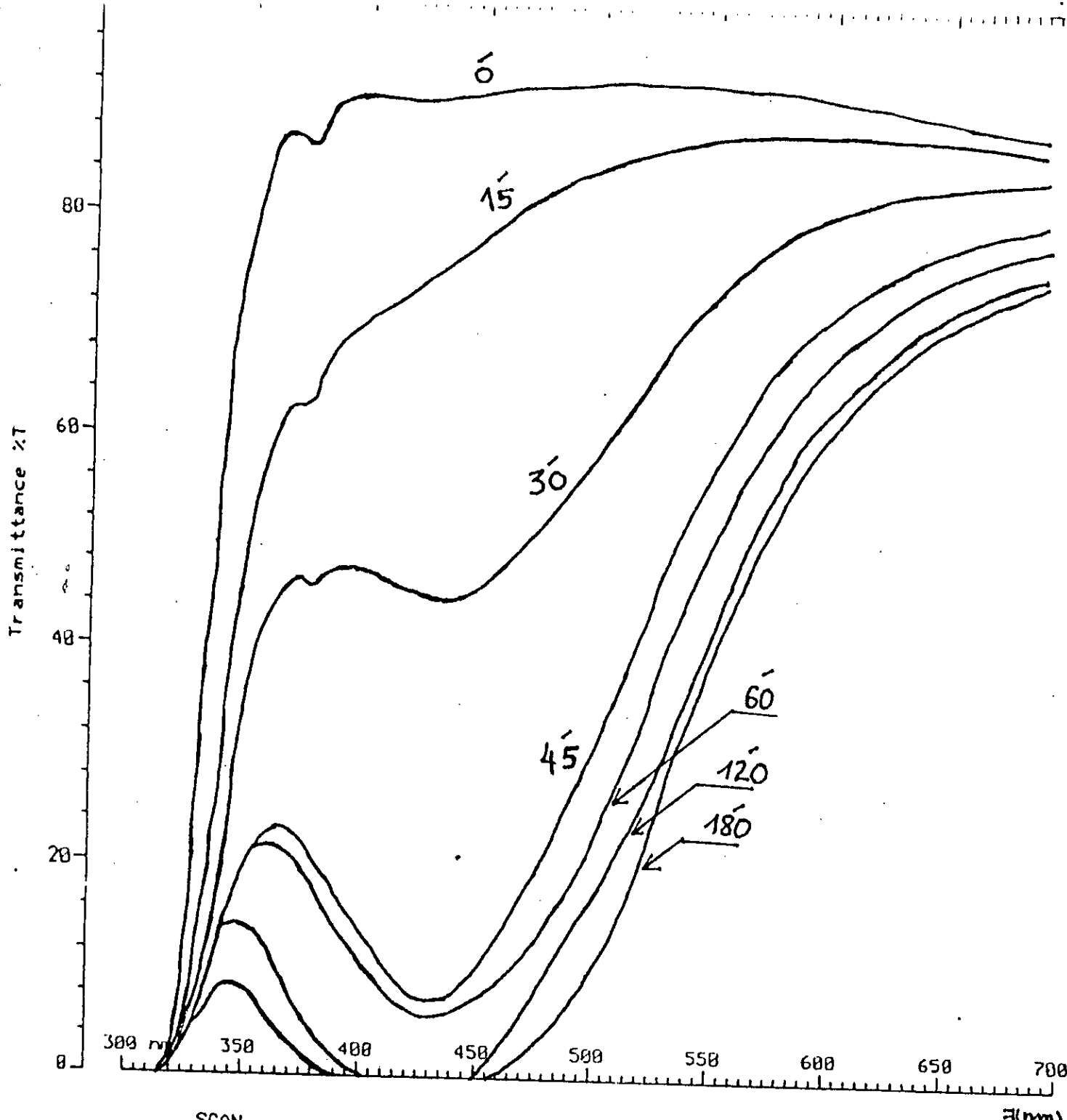
Reference:

Sample:

Peak λ (nm) %T
473.6 nm 111.4 %T

Valley λ (nm) %T
492.4 nm 109.7 %T

Figure IV.1: Les spectres d'absorption de l'argent Ag à 520°C pour différents temps de traitement.



SCAN
 CECIL CE 9850
 Serial No: 109107
 Time: 11:55 08/06/96
 Speed: 120 nm/min
 Averaging: 1.0 nm
 Bandwidth: 2.0 nm
 Path length:

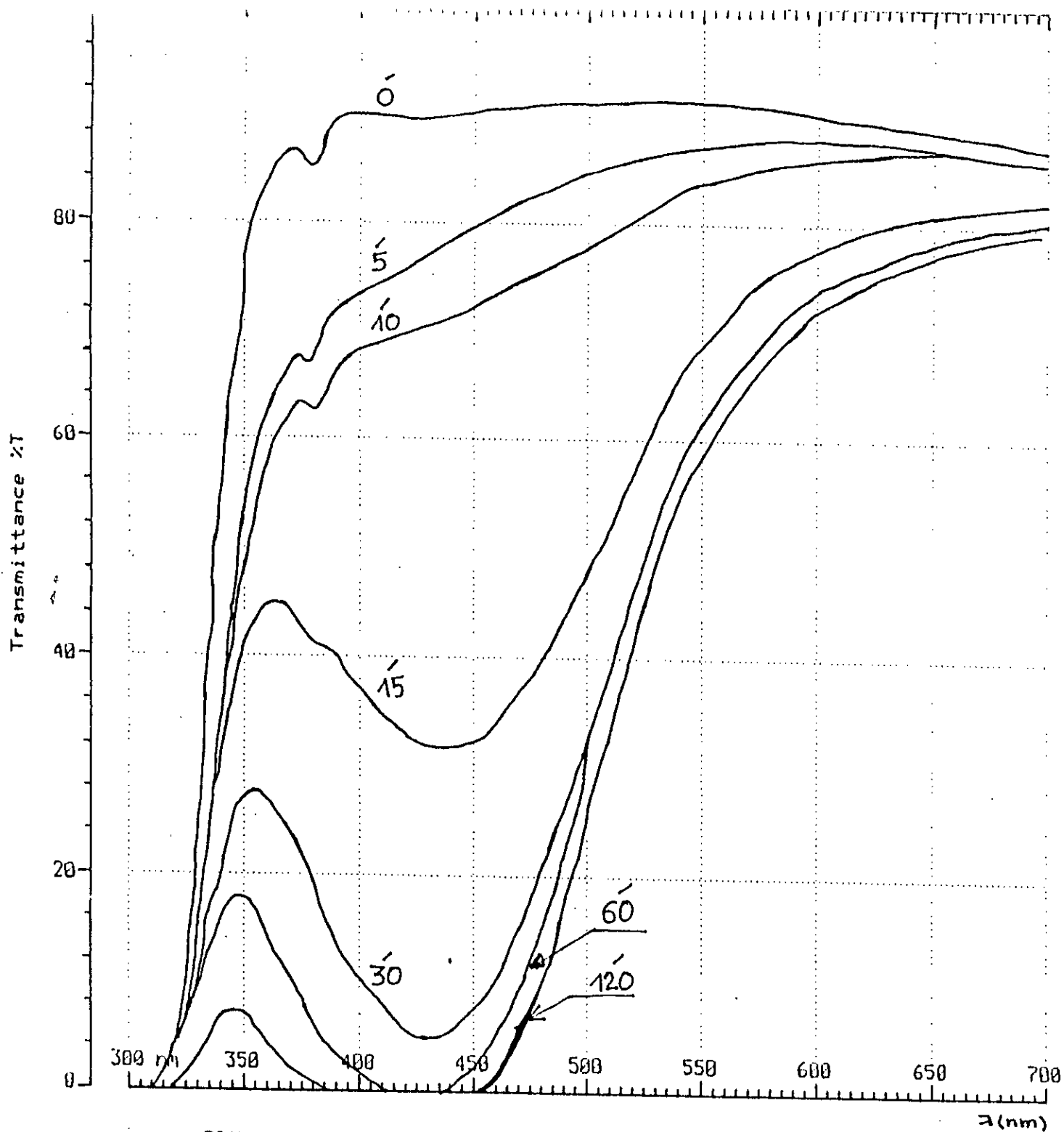
Operator:

Reference:

Sample:

Peak	%T
473.6 nm	111.4 %T
Valley	%T
492.4 nm	109.7 %T

Figure IV.2 : Les spectres d'absorption de l'argent Ag à 580°C pour différents temps de traitement.



SCAN
 CECIL CE 9050
 Serial No: 109107
 Time: 11:55 08/06/96
 Speed: 120 nm/min
 Averaging: 1.0 nm
 Bandwidth: 2.0 nm
 Path length:

Operator:

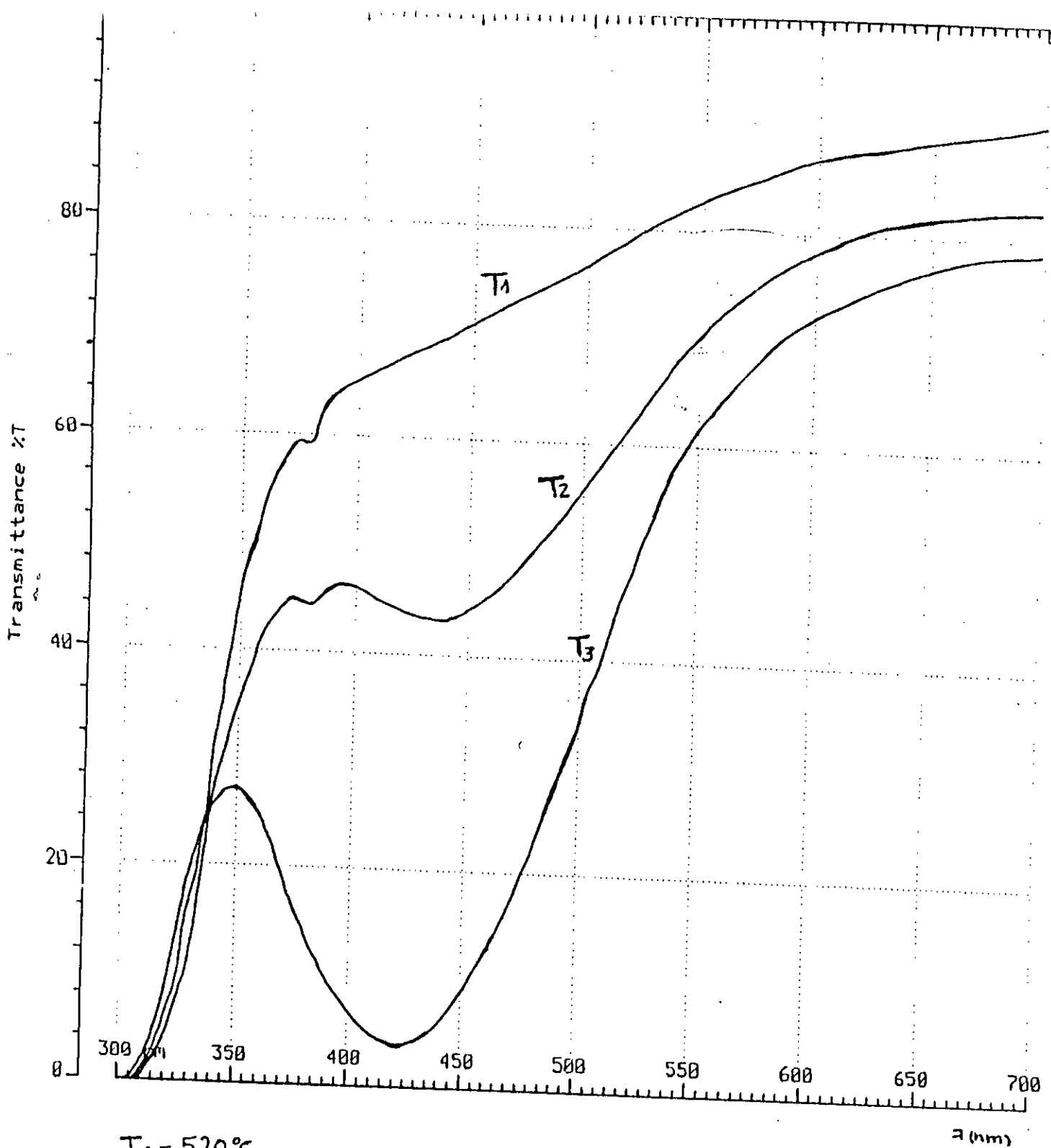
Reference:

Sample:

Peak %T
 473.6 nm 111.4 %T

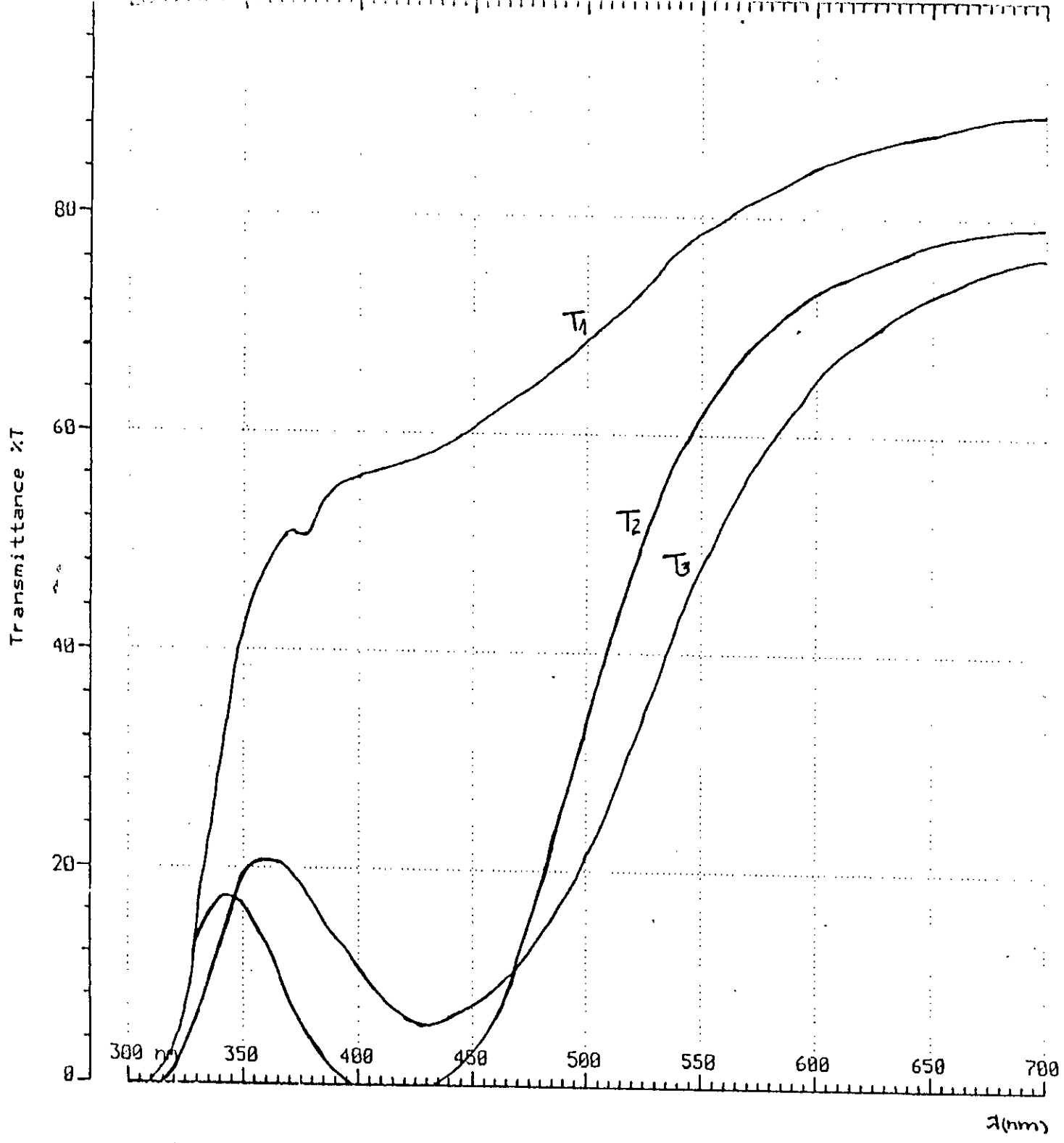
Valley %T
 492.4 nm 109.7 %T

Figure IV-3 : Les spectres d'absorption de l'argent Ag à 520°C pour différents temps de traitement.



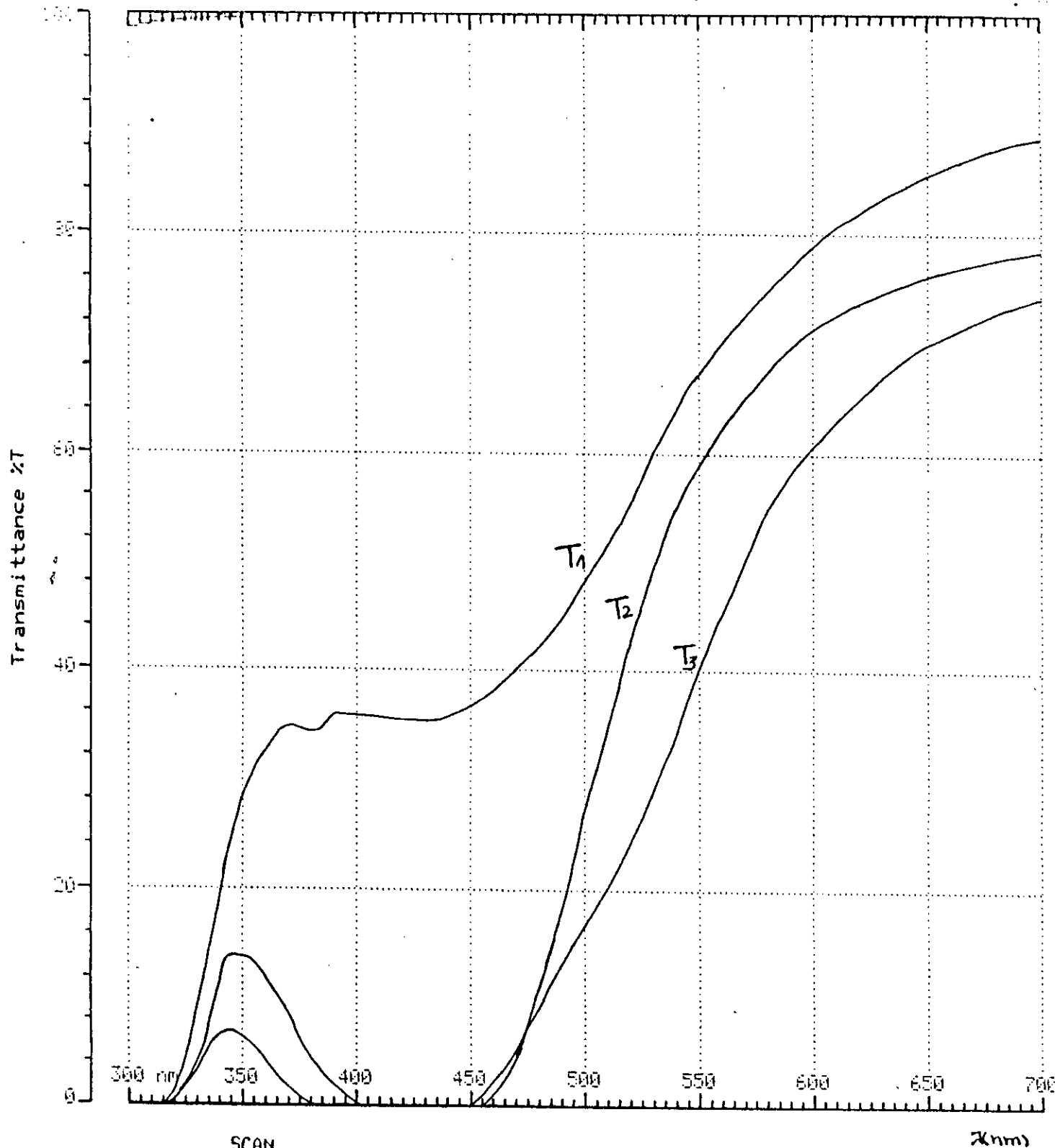
$T_1 = 520^\circ\text{C}$
 $T_2 = 580^\circ\text{C}$
 $T_3 = 620^\circ\text{C}$

Figure IV.4: Influence de la température sur la coloration pour un temps fixé à 30 min.



$T_1 = 520^\circ\text{C}$
 $T_2 = 580^\circ\text{C}$
 $T_3 = 620^\circ\text{C}$

Figure IV5: Influence de la température sur la coloration pour un temps fixé à 1h



SCAN
 CECIL DE 9050
 Serial No: 109107
 Time: 11:55 08/06/96
 Speed: 120 nm/min
 Averaging: 1.0 nm
 Bandwidth: 2.0 nm
 Path length:

Operator:

Reference:

Sample:

Peak λ T
 475.6 nm 111.4 %T

Valley λ T
 492.4 nm 109.7 %T

$T_1 = 520^\circ\text{C}$

$T_2 = 580^\circ\text{C}$

$T_3 = 620^\circ\text{C}$

Figure IV.6.: Influence de la température sur la coloration pour un temps fixé à $t = 3\text{ h}$

Ainsi pour un temps fixé , plus on augmente la température plus on approche la saturation .

Nous constatons également que les spectres présentent une légère bande d'absorption à une longueur d'onde $\lambda = 371 \text{ nm}$, attribuée à la présence du fer ferrique Fe^{3+} comme impureté dans le verre ,cette bande disparaît lorsque la coloration se sature .

- Exploitation des résultats :

La densité optique c'est une caractéristique aussi importante que la transmission , elle est calculée par la relation :

$$\text{D.O} = \log 1 / T_r$$

où :

T_r : est la transmission à la longueur d'onde sélectionnée .

La transmission est déduite à partir des courbes d'absorptions **Figures IV.1, IV.2 et IV.3** en positionnant sur une longueur λ égal 420 nm .

Les **Tableaux IV-3 , IV-4 et IV-5** donnant les valeurs de D.O en fonction de la racine carrée de temps , respectivement à des températures $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T = 620 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous avons également tracé la courbe $\text{D.O} = f (\sqrt{t})$ représenté sur la **Figure IV.7**, pour les trois températures de travail.

Tableau IV-3 : Densité optique à T = 520 °C.

t (min)	% T _r	D.O	$\sqrt{\epsilon}$
0	89,5	0,048	0,00
15	67,0	0,174	3,87
45	65,5	0,184	6,71
60	57,0	0,244	7,74
120	35,0	0,456	10,95
180	23,5	0,629	13,42
240	14,0	0,854	15,49
360	4,5	1,347	18,97

Tableau IV-4 : Densité optique à T = 580 °C .

t (min)	% T _r	D.O	$\sqrt{\epsilon}$
0	89,5	0,048	0,00
15	70,0	0,155	3,87
30	46,0	0,337	5,48
45	34,5	0,462	6,71
60	9,0	1,046	7,74
120	0,0	-	10,95
180	0,0	-	13,42

Tableau IV-5 : Densité optique à T = 620 °C .

t (min)	% T _r	D.O	$\sqrt{\epsilon}$
0	89,5	0,048	0,00
5	74,5	0,128	2,24
10	57,5	0,240	3,16
15	35	0,456	3,87
30	8	0,097	5,48
60	0	-	7,74
120	0	-	13,42

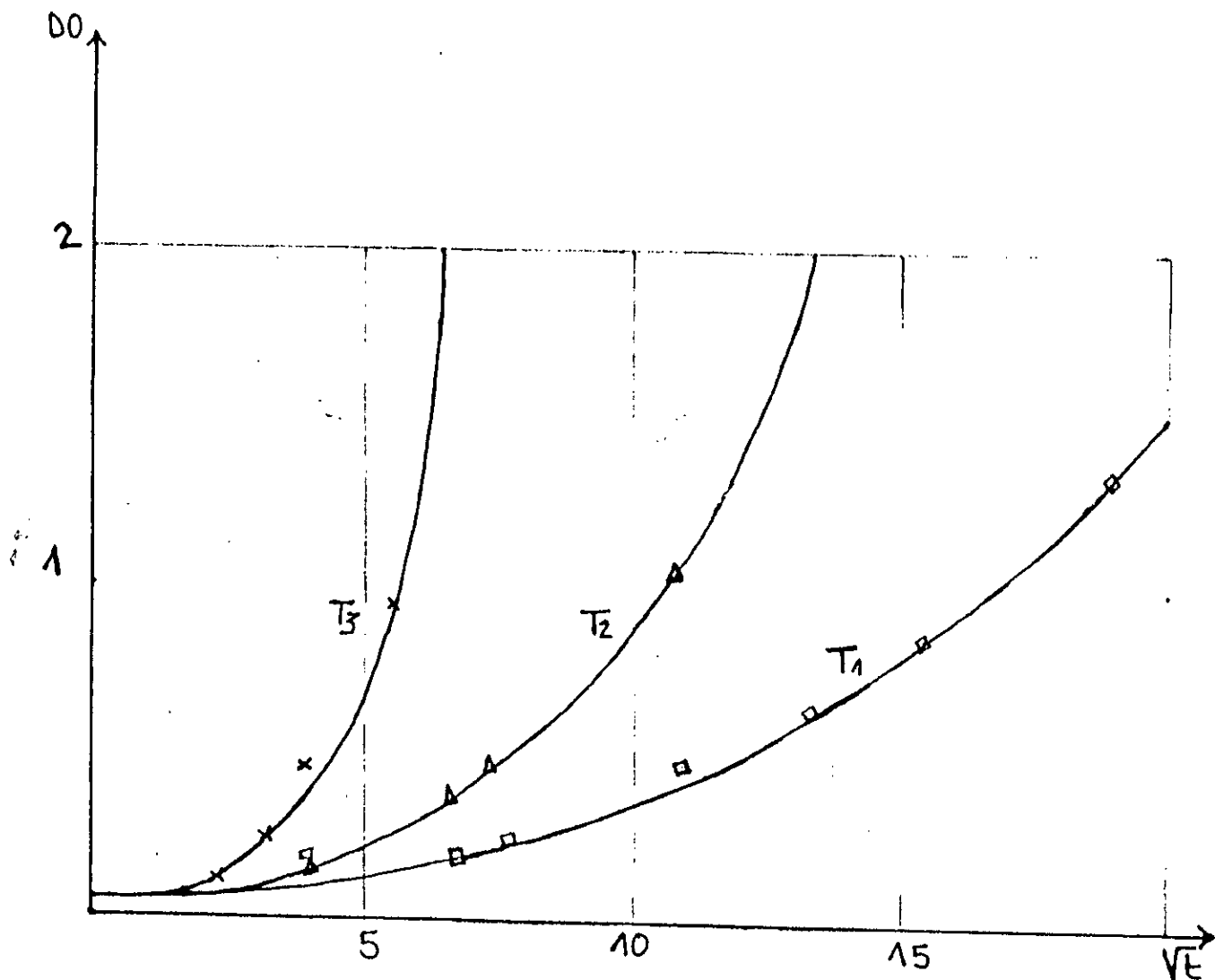
Les **Tableaux IV-3, IV-4 et IV-5**, regroupent les valeurs de densité optique en fonction du temps et à des températures respectives 520, 580 et 620 °C. La densité optique est déterminée à partir des spectres d'absorptions à une longueur d'onde de 420 nm.

Les courbes tracées à partir de ces valeurs **Figure IV.7**, présentent des pentes à l'origine qui augmentent avec une élévation de température. Lorsque on augmente la température, le temps nécessaire à la saturation, qui correspond à $D.O \geq 2$ devient plus faible.

A partir de la **Figure IV.7**, nous pourrions déduire pour un degré de coloration désiré des couples de température et de temps. Par exemple pour $D.O = 1$, nous déterminons les couples $[T(^{\circ}C), t(\text{min})]$ suivants : (620,28), (580,112) et (520,279).

IV.5.2 - Tests chimiques :

La résistance chimique est l'une des propriétés les plus importantes du verre. Pour estimer l'influence du traitement par $AgNO_3$ sur la résistance chimique du verre, nous avons testé par des attaques acide et basique conformément aux norme DIN 1216 et DIN 1222, des plaques traitées par $AgNO_3$, et une plaque non traitée prise comme témoin.



$$T_1 = 520^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 580^\circ\text{C}$$

$$T_3 = 620^\circ\text{C}$$

Figure IV.7 : Courbes de densité optique en fonction du temps ($DO = f(\sqrt{VE})$) à différentes températures pour le verre à vitre traité au nitrate d'argent.

On immerge l'échantillon dans 100 ml d'une solution acide et un autre dans une solution basique, portée à l'ébullition dans un bain marie et ce durant trois heures. Les solutions utilisées sont : l'acide chlorhydrique 20 %, et la soude 1N.

On détermine ainsi la perte du poids par dm^2 de surface de la plaque. Ensuite les verres sont classés en classes hydrolytiques selon les normes citées sont :

Attaque acide :

Classe I moins de $0,7 \text{ mg} / \text{dm}^2$

Classe II de $0,7 \text{ mg} / \text{dm}^2$ à $1,5 \text{ mg} / \text{dm}^2$

Classe III plus de $1,5 \text{ mg} / \text{dm}^2$

Attaque basique :

Classe I moins de $75 \text{ mg} / \text{dm}^2$

Classe II de 75 à $150 \text{ mg} / \text{dm}^2$

Classe III plus de $150 \text{ mg} / \text{dm}^2$

• **Tests chimiques pour les plaques traitées :**

Les résultats obtenus sont regroupés dans les **Tableaux IV-6 , IV-7** :

Tableau IV-6 : Classes après attaque acide des plaques traitées par AgNO_3 .

échantillon	Δm (mg)	S (dm^2)	$\Delta m/S$ (mg / dm^2)	Classe
Non traité par AgNO_3	1,1	0,44846	2,45	III
AgNO_3 T = 520°C t = 3 h	0,6	0,24420	2,45	III
AgNO_3 T = 520°C t = 6 h	0,1	0,30828	0,32	I
AgNO_3 T = 580°C t = 3 h	0,4	0,31964	1,25	II

Tableau IV-7 : Classes après attaque basique des plaques traitées par AgNO_3

échantillon	Δm (mg)	S (dm^2)	$\Delta m/S$ (mg / dm^2)	Classe
Non traité par AgNO_3	36,7	0,2225	164,94	III
AgNO_3 T = 520 °C t = 3 h	7,3	0,224	32,50	I
AgNO_3 T = 520 °C t = 6 h .	9,1	0,31616	28,78	I
AgNO_3 T = 580 °C t = 3 h	9,2	0,3144	29,26	I

-échantillon témoin

Le verre a vitre est de classe III par rapports aux attaques acides et basique , ce qui veut dire qu'il n'est pas très résistants en milieux acides et basiques .

- Attaque acide :

Nous remarquons que pour une température de traitement de 520 °C et un temps de 3 h , il n'y a pas d'amélioration *sensible* de la résistance . Cependant pour la même température si on augmente le temps à 6 h , la perte de poids diminue de 2,45 à 0,32 et le verre passe de la classe III à la classe I . D'un autre côté si on compare pour un même temps de traitement et élève la température de 520 à 580 , le verre passe de la classe III à la classe II .

- Attaque basique :

D'une façon générale , nous pouvons dire que pour les trois échantillons , la perte de poids est très faible comparativement à celle du témoin ; le traitement à amélioré la résistance à la base de 5 fois .Cependant , nous remarquons que la température et le temps de traitement n'influe pas d'une manière sensible à la résistance aux bases .

Même si l'attaque par la base est plus importante que l'attaque par l'acide, après le traitement par AgNO_3 la résistance à la base est mieux améliorée que celle de l'acide ; le verre de classe III est passé à la classe I après le traitement. Ceci confirme les résultats trouvés par les auteurs [8],[15].

L'amélioration de l'attaque aux bases est très intéressante car les bases attaquent le réseau silicique et dissolvent le verre.

Tests chimiques pour les plaques trempées thermiquement :

Le but du test ci-dessus a été de voir comment agit la trempe thermique sur le comportement de la surface du verre vis à vis des attaques acides et basiques.

Tableau IV-8 : Classes après attaque acide des plaques trempées thermiquement pendant 30 min.

échantillon	Δm (mg)	S (dm^2)	$\Delta m/S$ (mg / dm^2)	Classe
non traité	1,1	0,44846	2,45	III
trempe T=520 °C t= 30 min	1,4	0,14704	9,52	III
trempe T=580 °C t= 30 min	0,6	0,15396	3,897	III
trempe T=620 °C t= 30 min	0,2	0,14168	1,412	II

Tableau IV-9 : Classes après attaque basique des plaques trempées thermiquement pendant 30 min.

échantillon	Δm (mg)	S (dm ²)	$\Delta m/S$ (mg / dm ²)	Classe
non traité	36,7	0,22250	164,94	III
trempeée T=520 °C t= 30 min	1,8	0,14731	12,219	I
trempeée T=580 °C t= 30 min	1,7	0,14201	11,971	I
trempeée T=620 °C t= 30 min	1,6	0,14820	10,796	I

Nous remarquons dans le **Tableau IV-8** que la trempe thermique peut agir d'une façon indésirable sur la résistance aux attaques acides et cela dans un palet de température compris entre 520 °C et 580 °C, tandis qu'à la température de 620 °C, la trempe a apporté une légère amélioration de la résistance aux acides (classe II).

Pour ce qui concerne l'attaque basique, le **Tableau IV-9** montre que : bien que cette attaque est importante, la trempe thermique a apporté une amélioration considérable à la résistance vis à vis de cette dernière. A titre d'exemple, la trempe thermique à 620°C pendant 30 min d'une plaque de verre a multiplié la résistance à la soude de 15 fois.

IV.5.3 - Tests mécaniques :

De nombreuses recherches ont été effectuées afin d'interpréter les phénomènes de fracture et de fragilité [6],[7]. Certains d'entre eux ont noté l'amélioration des propriétés mécaniques lors du traitement du verre, pour cela nous nous sommes proposé de tester deux propriétés à savoir la microdureté et la compression.

a) La microdureté :

La microdureté est la résistance mécanique du verre vis-à-vis d'une charge mécanique concentrée . Il existe de nombreuses méthodes de détermination de la microdureté , on cite entre autres la microdureté VICKERS et la microdureté TESTWELL .

Nous avons sélectionné la microdureté VICKERS , qui consiste à déterminer la dureté par empreinte de diamant .

Le principe de cette méthode est d'attaquer la plaque du verre par une pyramide de diamant sous une charge P, il apparaît alors sur le microscope une empreinte de forme **d'un** losange , de diagonale d . La microdureté VICKERS noté H_v est exprimée par la relation. :

$$H_v = 1,8544 * P/d^2$$

Après avoir testé plusieurs charges , nous avons sélectionné une charge P = 500 g .

Tableau IV-10 Microdureté des plaques trempées thermiquement et des plaques traitées par $AgNO_3$ pendant 30 min .

Echantillon		H_v (500 g)
témoin		226
Plaques trempées	T = 520	-
	T = 580	526
	T = 620	526
Plaques traitées	T = 520	642
	T = 580	663
	T = 620	526

Nous remarquons sur le tableau que la trempe thermique a amélioré la microdureté du verre à vitre de 300 unités , cependant , l'augmentation de la température de trempe n'a pas d'effet sur la microdureté .

Nous remarquons également que le traitement par AgNO_3 a apporté une amélioration considérable de la microdureté .

En effet , après traitement du verre à vitre par AgNO_3 à une température de $520\text{ }^\circ\text{C}$ et un temps de 30 min , la microdureté passe de 226 à 642 unités . Pour un même temps de traitement si on augmente la température à $580\text{ }^\circ\text{C}$, la microdureté passe à 663 unités . Cependant , à $620\text{ }^\circ\text{C}$ on retrouve la même valeur de microdureté avec celle de la plaque trempée , cela veut dire que nous sommes tombés probablement sur une zone qui n'a pas été recouverte par la pâte lors du traitement

b) Essais dynamiques:

- **Résistance à la compression :**

La compression consiste à appliquer une charge progressive sur l'échantillon jusqu'à ce que se produise la rupture.

La compression se détermine par la formule :

$$R_c = P / S_0$$

où

P : la charge maximale que peut supporter l'échantillon .

S_0 : la section de l'échantillon où s'applique la charge.

Nous avons effectué des essais de la compression pour des échantillons de verre traités par le nitrate d'argent , les résultats sont données par le Tableau IV-10.

Tableau IV-14. Résistance à la compression des échantillons traités.

échantillon	non traité	traité par AgNO ₃		
		t = 5 h T = 520 °C	t = 1 h T = 580 °C	t = 3 h T = 580 °C
Compression	18,89	32,27	83,85	93,73

Nous remarquons que le traitement par AgNO₃ améliore considérablement la résistance à la compression.

Pour une température de traitement de 580 °C et une durée de 3 h, la résistance à la compression est quintuplée. Cependant l'échantillon non traité a une résistance à la compression inférieure à celle donnée par la littérature [2], ceci peut être attribuée à l'existence de fissures à la surface du verre.

IV-6 Conclusion :

Dans cette partie nous avons étudié l'influence du traitement par AgNO₃ sur la coloration, la résistance chimique et la résistance mécanique du verre à vitre. Pour ce faire nous avons fait varier quelques paramètres à savoir le temps et la température du traitement.

Nous avons vu que l'élévation du temps ou la température influe favorablement sur le degré de coloration, la résistance chimique et la résistance mécanique, ceci est en accord avec les résultats trouvés par les auteurs [15].



CHAPITRE V

CHAPITRE V

V- Désalcalinisation .

V-1 But .

V-2 Mode opératoire .

V-3 Traitements par AgNO_3 des plaques désalcalinisées .

V-4 Interprétation des résultats .

V-5 Conclusion .

V - DESALCALINISATION

V-1 But :

Le but de ce traitement est d'améliorer les propriétés superficielles du verre en l'appauvrissant des éléments tel que le sodium et ce par une attaque à l'acide chlorhydrique , ce traitement de desalcalinisation peut être suivi d'une trempe chimique par AgNO_3 .

V-2 Mode opératoire:

On place dix (10) plaques de verre pesées au préalable, deux à deux dans 100 ml de solution d'acide chlorhydrique à 20 % portée à l'ébullition dans un bain marie et ce durant des temps respectivement de 1h, 3h et 5h.

On détermine la perte de poids par unité de surface du verre .

Les valeurs sont regroupées dans les **Tableaux V-1, V-2 et V-3** , qui correspondent respectivement au temps 1 h , 3 h , et 5 h .

Tableau V-1 : perte de poids par unité de surface des plaques attaqués par HCl pendant 1 h.

Δm (mg)	S (dm^2)	$\Delta m/S$ (mg / dm^2)
0,2	0,33375	0,60
0,2	0,35026	0,57
0,2	0,33928	0,59

$$[\Delta m/S]_{\text{moy}} = 0,59 \text{ mg / dm}^2$$

Tableau V-2 : perte de poids par unité de surface des plaques attaqués par HCl pendant 3 h.

Δm (mg)	S (dm ²)	$\Delta m/S$ (mg / dm ²)
0,8	0,35407	2,26
1,1	0,44846	2,45
0,9	0,39610	2,27

$$[\Delta m/S]_{\text{moy}} = 2,33 \text{ mg / dm}^2$$

Tableau V-3 : perte de poids par unité de surface des plaques attaqués par HCl pendant 5 h.

Δm (mg)	S (dm ²)	$\Delta m/S$ (mg / dm ²)
1,0	0,38282	2,61
1,0	0,38387	2,61
1,1	0,40314	2,73

$$[\Delta m/S]_{\text{moy}} = 2,65 \text{ mg / dm}^2$$

Comme nous le constatons dans les tableaux V-1 , V-2 , V-3 le traitement des plaques de verre par une attaque acide nous a permis d'appauvrir la surface en ions alcalins , ce qui se traduit par une perte de poids .

Nous remarquons également que la perte de poids augmente avec l'élévation du temps de maintien de la plaque dans la solution acide portée à 100°C.

V.3- Traitement AgNO₃ des plaques désalcalinisées :

On prend trois (03) plaques de chaque série de plaques attaquées, qu'on traite par AgNO₃ sous les conditions suivantes :

- Une température de 520°C et un temps de 3h,
- Une température de 580°C et un temps de 30 min.,
- Une température de 620°C et un temps de 30 min.

V.4- Interprétation des résultats :

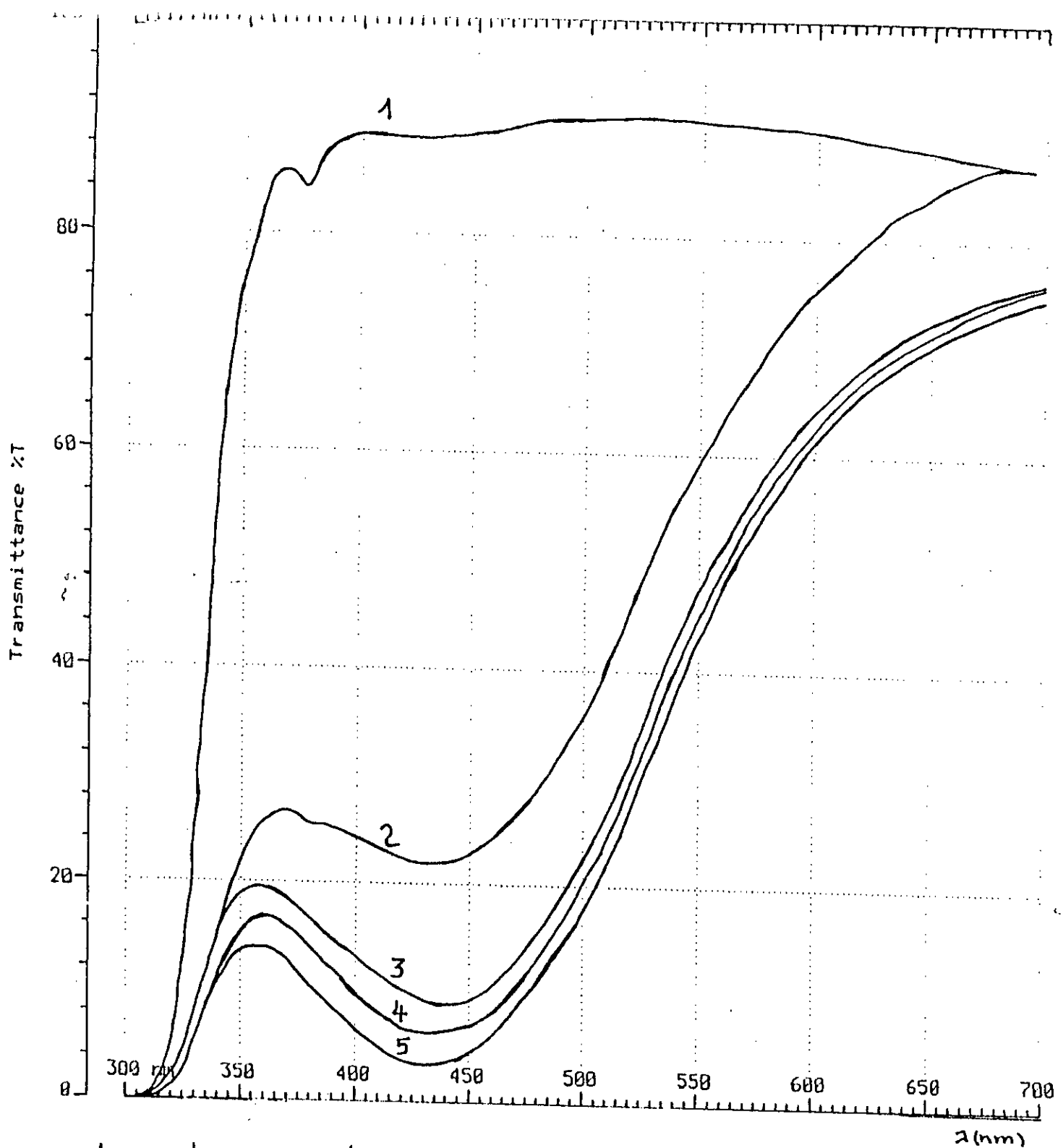
V.4.1- Interprétation de la couleur :

Les **Figures V.1, V.2 et V.3**, représentent les spectres d'absorption des plaques traitées, respectivement à (529°C, 3h), (580°C, 30 min.) et (620°C, 30 min.).

L'examen des figures V.2, V.3 montre que les plaques attaquées par l'acide absorbent^r moins que celles qui ne sont pas attaquées et traitées sous les mêmes conditions.

Dans ce cas, la désalcalinisation défavorise alors la diffusion et plus le temps d'exposition des plaques acides augmente, plus la coloration diminue.

Les constatations faites par la figure V.1 ne sont pas comparables. En effet, dans ce cas les plaques désalcalinisées ont une coloration plus importante que celle traitée au AgNO₃ uniquement.



1 - $t_{des} = 0$, $t = 0$ témoin

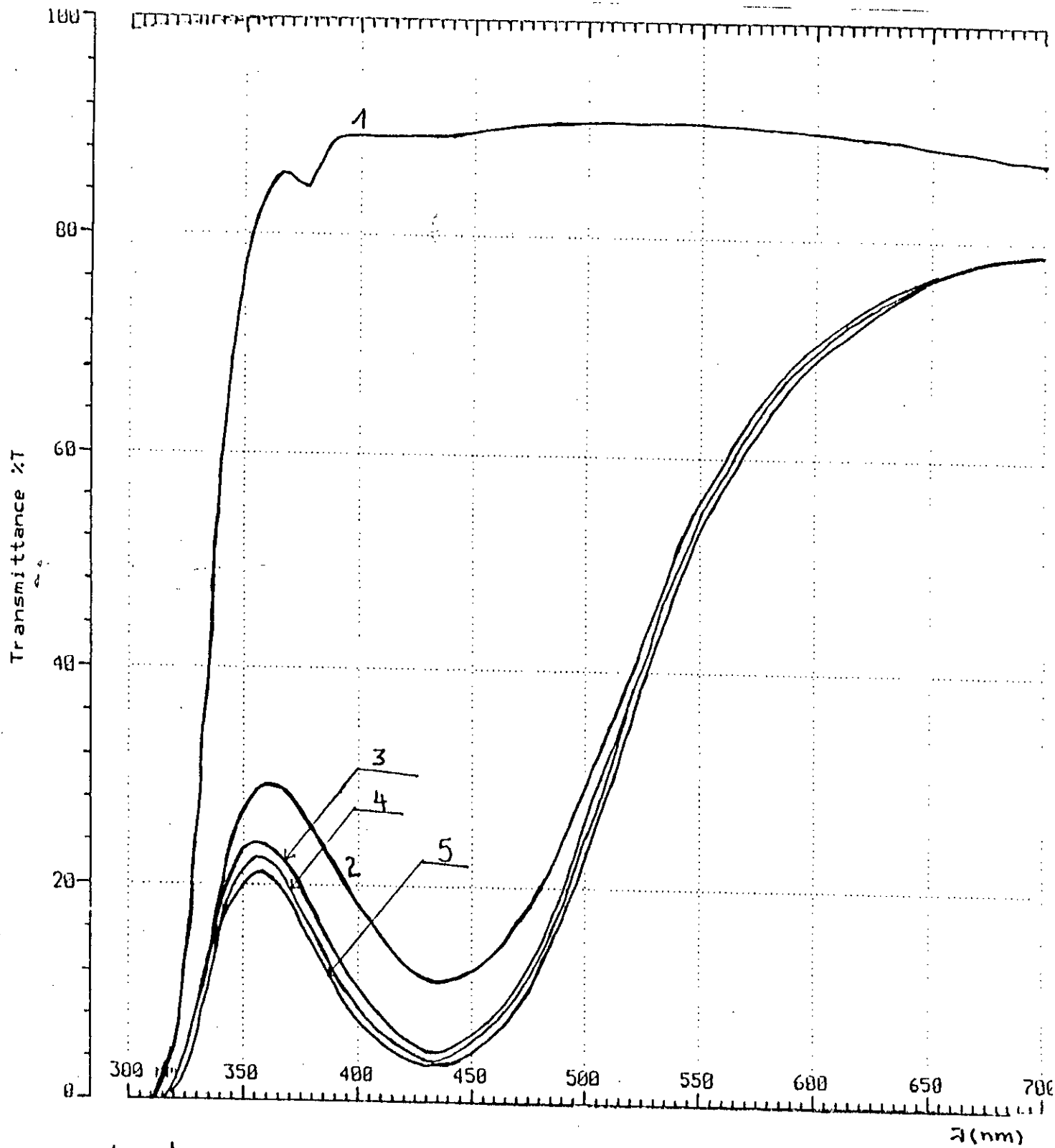
2 - $t_{des} = 0$ traité

3 - $t_{des} = 3h$

4 - $t_{des} = 5h$

5 - $t_{des} = 1h$

Figure V 1 : Influence de la désalcalinisation suivie d'une cémentation à $520^{\circ}C$ et 30 min sur la coloration par $AgNO_3$.



1 - $t_{des} = 0$, $t = 0$ témoin

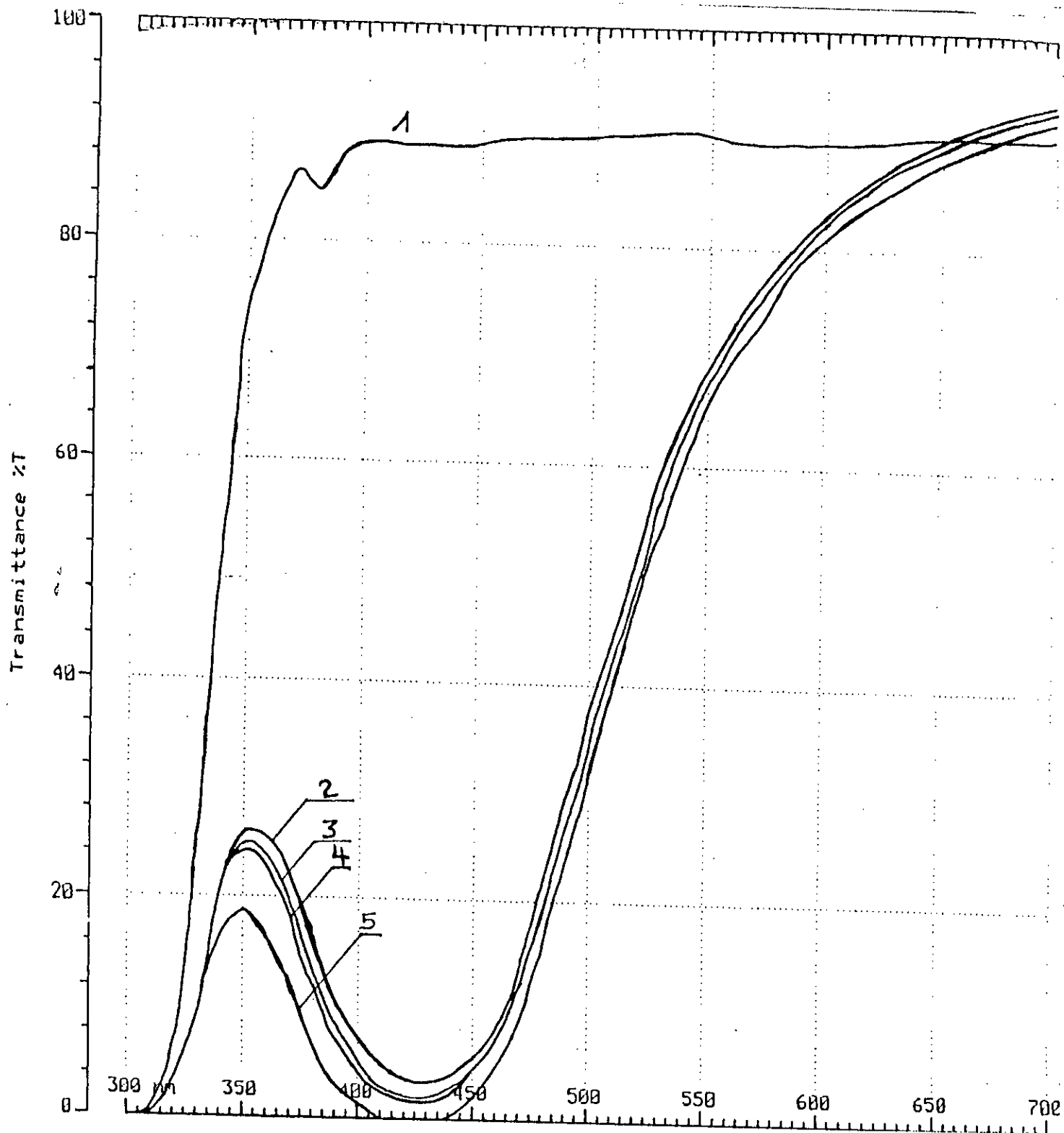
2 - $t_{des} = 5h$

3 - $t_{des} = 3h$

4 - $t_{des} = 1h$

5 - $t_{des} = 0$ traité

Figure V.2 : Influence de la désalcalinisation suivie d'une cémentation à $580^{\circ}C$ et 30 min sur la coloration par $AgNO_3$



1. $t_{des} = 0, t = 0$ témoin
2. $t_{des} = 5h$
3. $t_{des} = 3h$
4. $t_{des} = 1h$
5. $t_{des} = 0$ traité

Figure V.3: Influence de la désalcalinisation suivie d'une cémentation à 620°C et 30 min sur la coloration par AgNO_3

V-4-2 tests mécaniques :

Nous avons mesuré pour une charge à 500g, la microdureté VICKERS. Les résultats sont regroupés dans le tableau V4

Tableau V-4 : Microdureté des plaques désalcalinisées et desalcanisées puis traitées.

Echantillon	Microdurete Hv (500 g)
témoin	226
$t_{des} = 1 \text{ h}$	905
$t_{des} = 3 \text{ h}$	905
$t_{des} = 5 \text{ h}$	1030
$T=620^{\circ}\text{C}, t=30\text{min}$	
$t_{des} = 1\text{h}$	526
$t_{des} = 3\text{h}$	501
$t_{des} = 5\text{h}$	580

Nous constatons que l'appauvrissement des plaques de verre en ions alcalins a amélioré considérablement la microdureté, car les oxydes formateurs diminuent ces dernières [7]. Cependant, le temps de désalcalinisation n'a pas d'effet sensible sur la microdureté. Après traitement par AgNO_3 des plaques désalcanisées, la microdureté diminue mais reste supérieure à celle du verre non traité. Ceci pourra être dû à une diffusion des ions alcalins du cœur du verre vers les couches superficielles lors de l'échauffement.



CHAPITRE VI

CHAPITRE VI

VI- Autres méthodes de traitement .

VI-1 traitement par sels fondus .

VI-1-1 But .

VI-1-2 Mode opératoire .

VI-1-3 Interprétation des résultats de l'essai préliminaire .

VI-1-4 Cinétique de coloration par CuCl_2 .

VI-1-5 Résultats et interprétations .

VI-1-6 Conclusion .

VI-2 Coloration en volume .

VI-2-1 But .

VI-2-2 Mode opératoire .

VI-2-3 Résultats et interprétations .

VI-2-4 Conclusion .

VI-1 TRAITEMENT PAR SELS FONDUS.

VI-1-1 But :

La méthode d'échange d'ions par sel fondu a été faite pour colorer superficiellement du verre à vitre par des sels à base de cuivre .

VI-1-2 Mode opératoire :

On met 100 g d'un sel métallique dans un creuset . On place le creuset dans un four électrique à une température supérieure à la température de fusion du sel métallique et inférieure à la température de transition vitreuse . Une fois le sel est fondu , on immerge une plaque de verre préalablement lavée avec de l'eau savonneuse puis nettoyée à l'alcool et enfin séchée. Dans le creuset , on maintient la plaque dans le sel fondu pendant un temps voulu. Après le traitement , on nettoie soigneusement la plaque .

Ainsi, nous avons testé trois (03) sels métalliques sous des conditions opératoires appropriées, et nous avons abouté aux résultats donnés par le Tableau VI-1

Tableau VI-1 : Résultats des l'essais préliminaires.

Sel métallique	température (°C)	temps (heure)	résultat
CuCl_2	600	3	bleu verdâtre
$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (1/1)	620	6	pas de résultat
$\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (1/1)	620	4	pas de résultat

VI-1-3 Interprétation des résultats de l'essai préliminaire :

Parmi les sels utilisés, seul le chlorure de cuivre CuCl_2 a donné une couleur bleu verdâtre .

VI-1-4 Cinétique de coloration par CuCl_2 :

De la façon indiquée dans le mode opératoire, nous avons traité quatre (04) plaques à des temps différents respectivement 1 h, 2 h, 3 h, et 5 h .

VI-1-5 Résultats et interprétations :

a) Interprétation des spectres d'absorption :

L'analyse par spectrophotométrie à transmission dans l'U.V. visible des plaques traitées avec CuCl_2 pendant des temps de 1 h, 2 h, 3 h et 5 h montre une bande d'absorption située autour de 550 nm due à la présence des ions cuivriques .[20]

Les spectres d'absorption pour différents temps de traitement sont donnés par la **Figure VI-1** .

On remarque que pour un temps de traitement $t = 5 \text{ h}$, la saturation n'est atteinte qu'à 50 % .

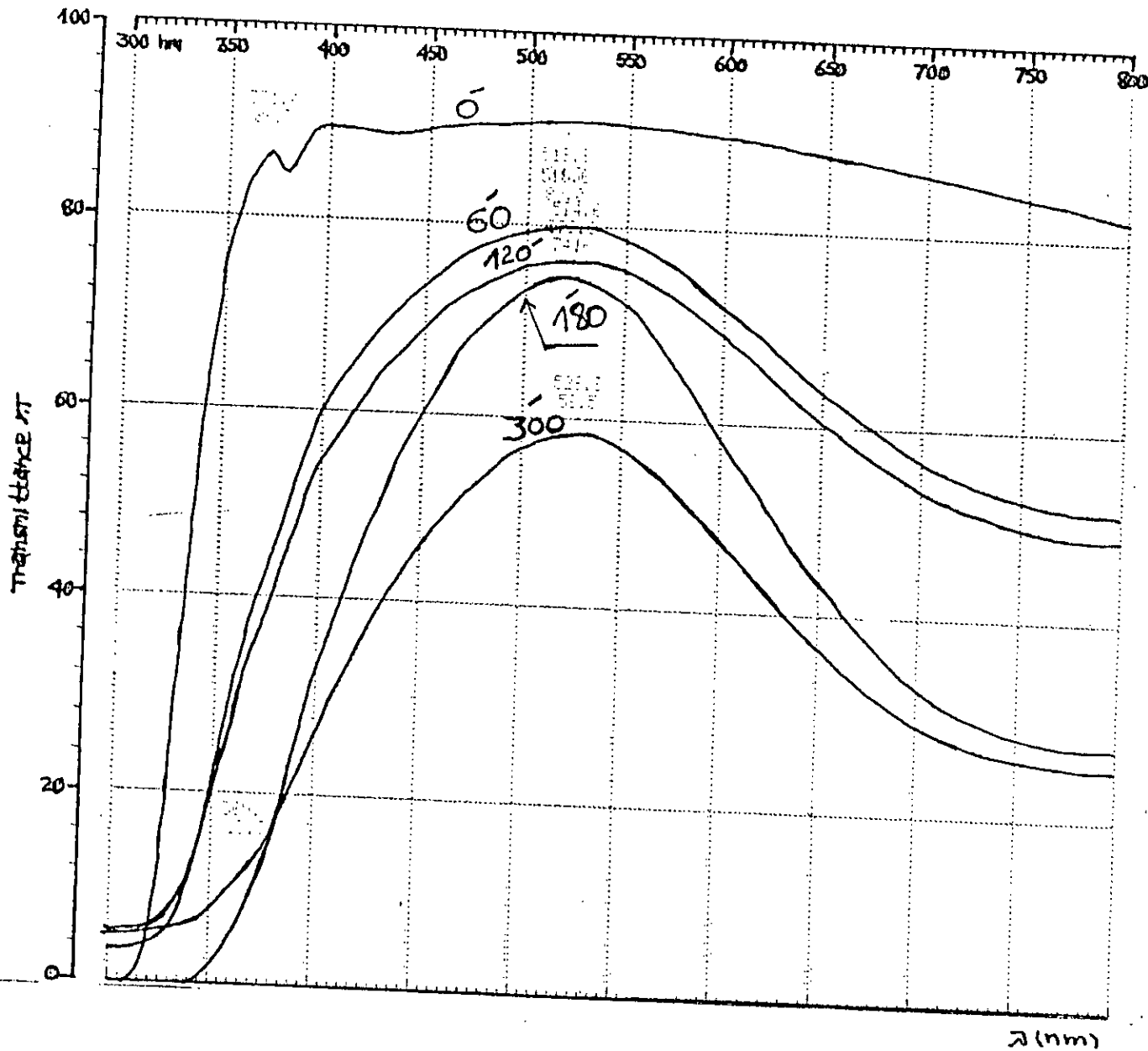


Figure VI.1: Les spectres d'absorption du verre traité par CuCl_2 fondu à 600°C et à différents temps.

D'après certains auteurs [23], la méthode d'échange d'ions par sel fondu est moins rapide que la méthode de cémentation ; on peut obtenir le même résultat par cémentation que par sel fondu en utilisant moins de produit.

b) Tests mécaniques :

Pour connaître le comportement de la surface du verre après traitement par CuCl_2 fondu, nous avons procédé à un test de microdureté en utilisant une charge de 500 g. Le résultat de l'essai est donné par le **tableau VI-2**.

Tableau VI-2 : Microdureté d'une plaque traitée par CuCl_2 pendant 3 h à $T=600^\circ\text{C}$.

échantillon	H_v (500 g)
Témoin	226
Traité	715

Nous remarquons sur le **Tableau VI-2** que la méthode d'échange d'ions par sel fondu a amélioré la microdureté de la surface du verre ; par exemple, pour un traitement par CuCl_2 à $T = 600^\circ\text{C}$ pendant 3 h, la microdureté pour une charge de 500 g est augmentée de 3 fois.

VI-1-6 Conclusion :

Nous avons vu dans cette partie qu'avec la méthode par sel fondu, il y a possibilité de colorer du verre à vitre par le chlorure de cuivre sans l'utilisation

d'agent réducteur cela n'a pas été possible lors de la cémentation avec le même produit.

La méthode de traitement par sel fondu améliore la résistance mécanique du verre à vitre.

La méthode présente un inconvénient économique ; elle consomme beaucoup de produit, ce qui limite son utilisation dans l'industrie verrière à des objets de faibles dimensions.

VI-2- COLORATION EN VOLUME

VI-2-1 But :

Dans cette partie, nous incluons des substances colorantes dans le mélange vitrificiel afin d'obtenir un verre coloré.

Pour avoir la même composition du mélange vitrificiel que celle du verre à vitre utilisé précédemment, nous devons analyser le sable et lui ajouter les quantités d'oxydes qui sont nécessaires pour obtenir cette composition. Mais vu l'impossibilité d'analyser le sable, nous avons procédé au broyage du même verre à vitre utilisé dans les méthodes précédentes. La poudre du verre obtenue sera utilisée comme matière première.

VI-2-2 Mode opératoire :

On broie du verre à vitres qu'on tamise à un diamètre inférieur à 400μ . On ajoute à la poudre de verre obtenue 1 % (massique) d'oxyde colorant [2]. Le mélange est broyé soigneusement dans un mortier en agate jusqu'à l'homogénéisation.

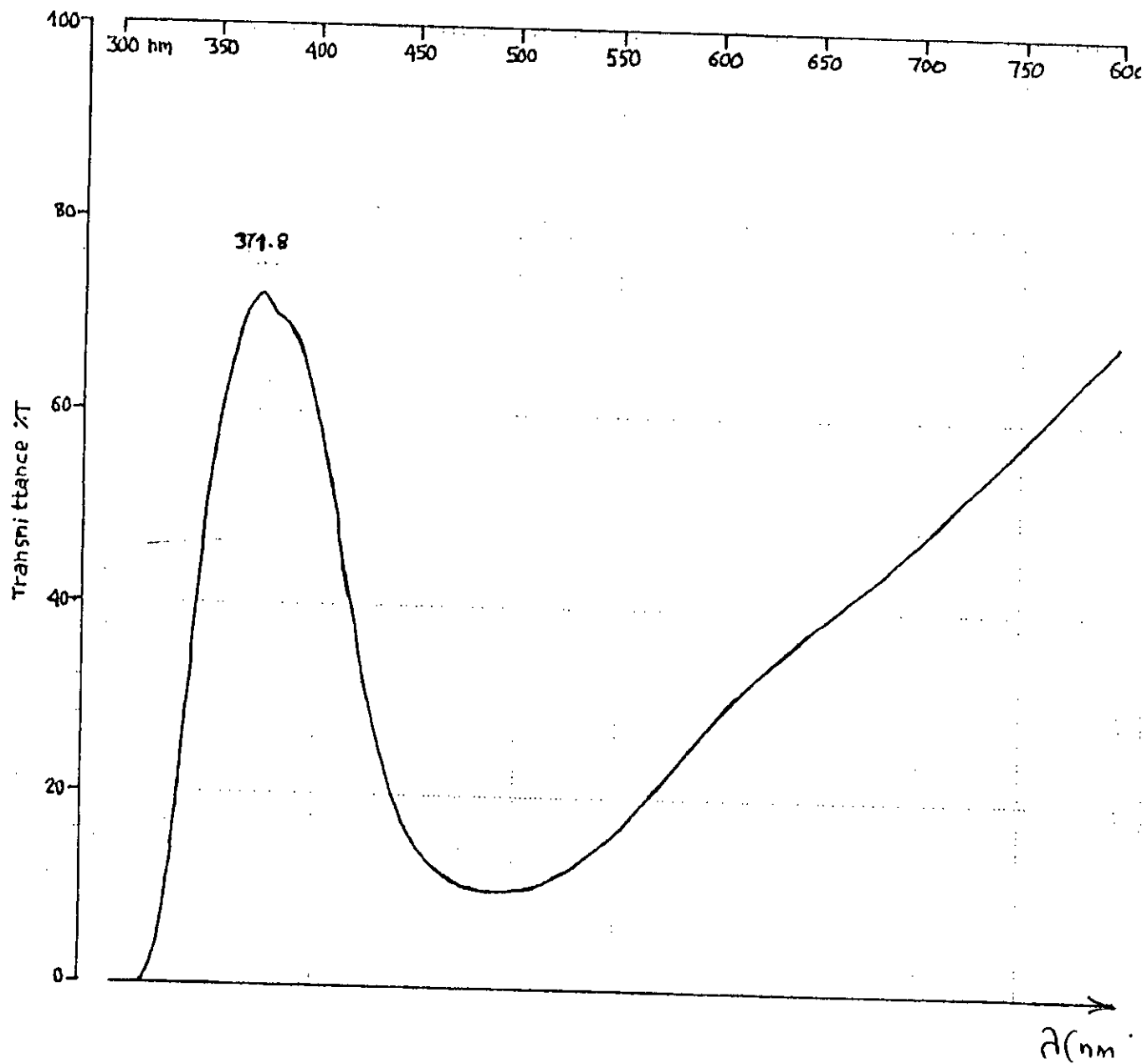


Figure VI 2 : Le spectre d'absorption du verre traité au manganèse .

On met le mélange dans un creuset , ensuite on le place dans un four porté à une température de 1400 °C .

Après 6 heures de fusion , on retire le creuset et on coule le verre fondu dans un moule en inox.

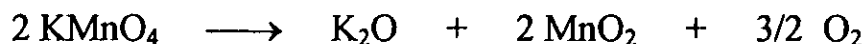
Le moule est ensuite placé dans un autre four réglé à une température de 500 °C environ .

Après une certaine durée , on retire le moule et on laisse refroidir à l'air libre .

VI-2-3 Résultats et interprétations :

a) Coloration par le manganèse :

Nous avons choisi le permanganate de potassium à 99,5% , ensuite nous avons déterminé la quantité de KMnO_4 contenant 1 g de MnO_2 selon la réaction :



Nous avons procédé à l'expérience comme elle est indiquée dans le mode opératoire et nous avons obtenu une plaque de verre de couleur rouge violette .

Après le polissage, nous avons procédé à l'analyse par spectrophotomètre à transmission dans l'U.V. visible .

Le spectre d'absorption donné par la **Figure VI-2** montre une bande d'absorption située autour de 500 nm due à la présence des ions Mn^{3+} qui provoquent une forte absorption à 500 nm .[20]

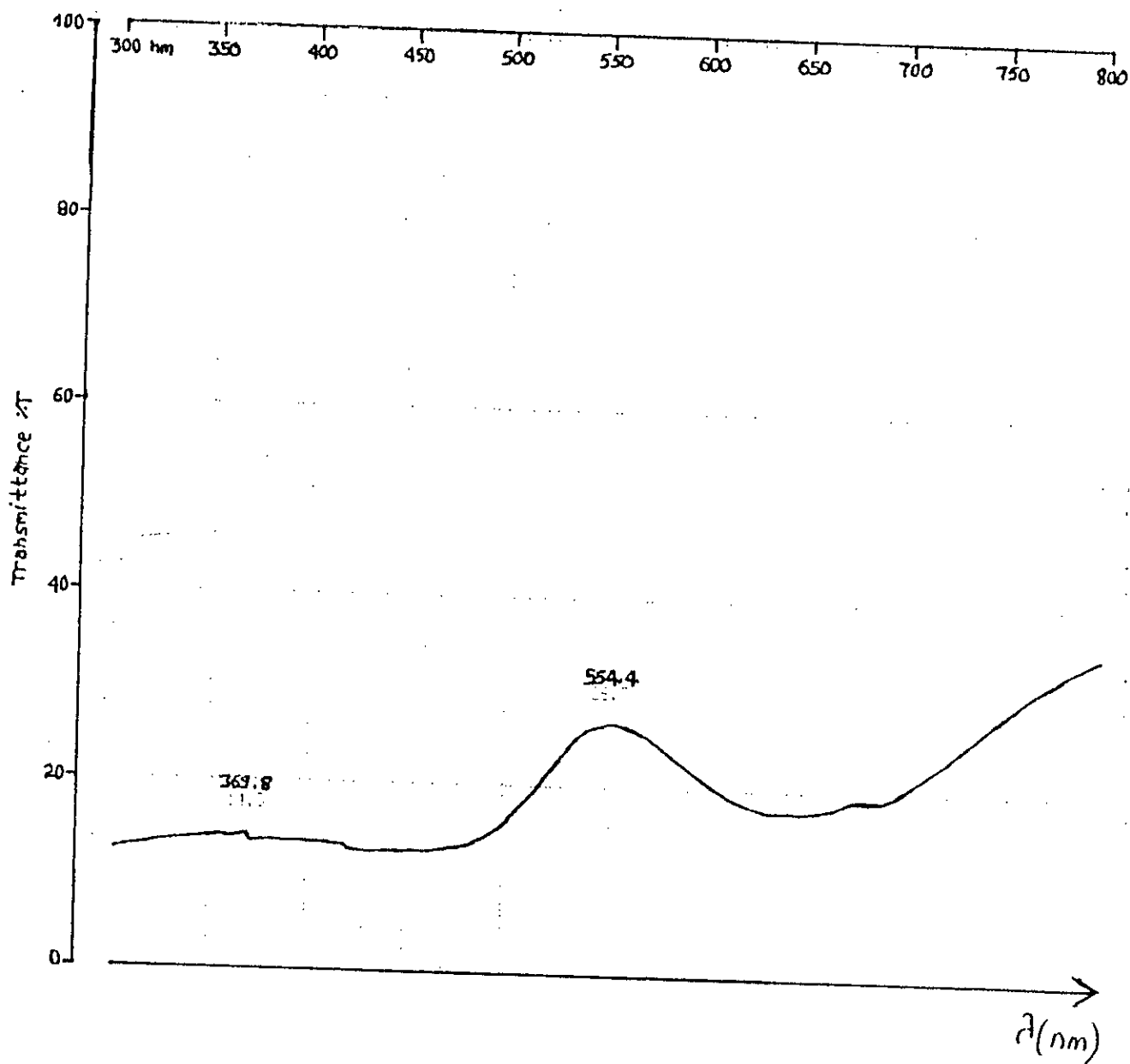


Figure VI 3 : le spectre d'absorption du verre traité au chrome.

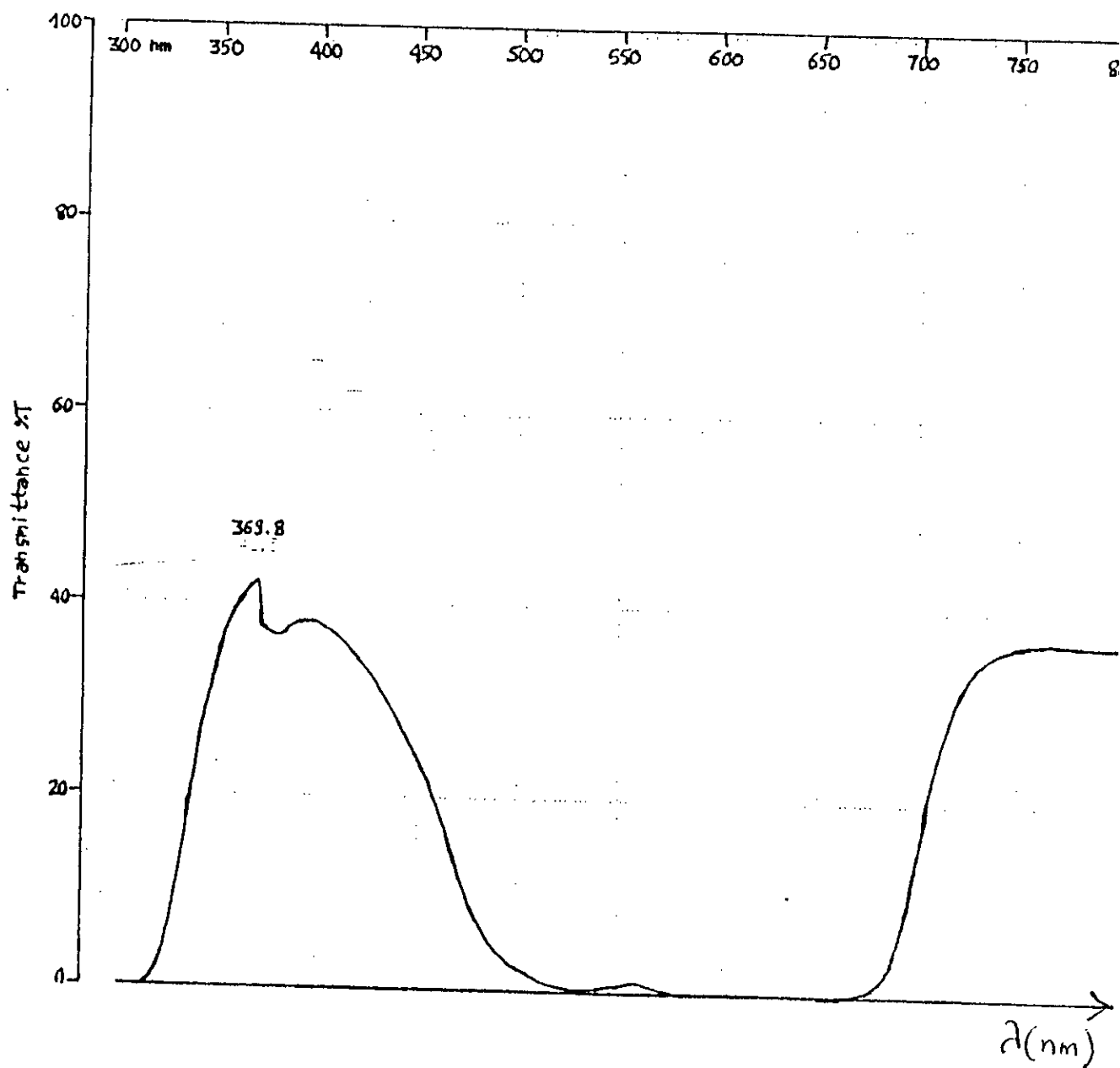
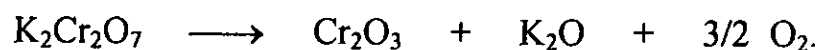


Figure v14 : Le spectre d'absorption du verre traité au cobalt.

b) Coloration par le chrome :

Nous avons sélectionné comme oxyde colorant le bichromate de potassium et nous avons déterminé la quantité de $K_2Cr_2O_7$ contenant 1 g de Cr_2O_3 selon la réaction :



Une fois la fusion est achevée, nous avons obtenu une plaque de verre de couleur verte.

Après polissage et examen par spectrophotomètre, le spectre d'absorption donné par la **Figure VI-3** montre une bande d'absorption accentuée à 650 nm qui est due aux ions Cr^{3+} [20].

Nous remarquons aussi une légère absorption à 500 nm qui pourra être attribuée à la présence des ions Mn^{3+} de la fusion précédente comme impureté dans le moule .

c) Coloration par le cobalt :

L'oxyde colorant utilisé est l'oxyde de cobalt CoO .

L'examen visuel de la plaque obtenue montre une couleur bleue . Après analyse par spectrophotométrie à transmission dans le visible , le spectre d'absorption donné par la **Figure VI-4** montre une bande d'absorption située à 600 nm due aux ions Co^{2+} . Nous remarquons que l'absorption est très importante car le pouvoir colorant des ions Co^{2+} est très élevé et se manifeste même pour des teneur de 0,001 % [20].

VI- 2.4- Conclusion :

Par cette méthode, nous avons obtenu des verres de couleurs agréables en utilisant une faible teneur de la substance colorante.

Nous ne pouvons pas comparer les propriétés des verres colorés, avec celles du verre traité par cémentation et par sel fondu car dans le premier cas les cations colorants se répartissent sur tous le volume du verre y compris le coeur, alors que pour le deuxième cas l'échange se fait uniquement à la surface. Aussi, les propriétés d'un verre dépendent beaucoup de son passé thermique.

CONCLUSION :

L'objectif de cette étude était la coloration et l'amélioration de certaines propriétés du verre à vitres. Pour ce faire, quatre procédés ont été abordés à savoir la cémentation, la désalcalinisation, l'échange d'ions par sel fondu et la coloration en volume.

La cémentation nous a permis de colorer et d'améliorer les résistances mécanique et chimique du verre, grâce à un renforcement des couches superficielles par les cations Ag^+ qui se substituent au cations Na^+ .

La désalcalinisation nous a permis d'appauvrir les couches superficielles en ions alcalins et de les remplacer par les ions H^+ , ce qui a augmenté considérablement la microdureté car les oxydes modificateurs influent défavorablement sur cette dernière. Cependant le traitement du verre désalcalinisé par le nitrate d'argent a diminué sa microdureté par rapport au verre désalcalinisé.

La méthode d'échange d'ions par sel fondu nous a permis également de colorer le verre et d'améliorer ses deux surfaces suite à un échange ionique du sodium par le cuivre. Néanmoins, cette méthode présente l'inconvénient de consommer beaucoup de produit, ce qui limite ses applications en industrie à grande échelle.

Par la coloration en volume, nous avons obtenu des verres de couleur agréable qui peuvent être destinés à des applications dans l'industrie des emballages pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires, car ils offrent la possibilité d'absorber l'ultrat violet, de protéger contre les rayons énergétiques et solaires, et d'empêcher certaines réactions de nature photochimiques d'un produit lorsqu'il est stocké longtemps à la lumière.

Nous souhaitons que cette étude soit confortée par une évaluation des profils de concentration afin de mieux comprendre les phénomènes d'interdiffusion ayant lieu à la surface du verre et de permettre de compléter les interprétations obtenues à l'aide des méthodes d'analyses déjà utilisées.

Bibliographie

- [1] S. GUENDOUCZ et Y. ZATOUT " projet d'un laboratoire de contrôle de qualité du verre fabriqué en Algérie " I.N.M.C projet de fin d'étude (1995).
- [2] J.ZARZYCKI " Les verres et l'état vitreux " Masson, Paris (1982).
- [3] K. WINNACKER, L.KÜCHLER " Technologie minérale" Tome 3 Eyrolles, Paris (1965).
- [4] P. COLNOT et G.GALLET " Le verre et la céramique dans la technique du vide ".
- [5] B. LONG " Le verre ", Technique de l'ingénieur.
- [6] TERRY MICHALSKE et BRUCE BUNKER " Pour la science " Février (1988).
- [7] H. SCHOLZE " Le verre, nature, structure et propriété " Institut du verre, Paris (1980).
- [8] P. DANE " Guide pratique pour l'utilisation du verre dans les ensembles mécaniques " Dunod, Paris (1971).
- [9] M. HAMIDOUCHE, R. LOUAHDI, N. BOUAOUADJA, H. OSMANI " Rupture du verre silicosodocalcique " 2^{ème} Congrès de la S.A.C Zeralda 26-28 Avril 1993.
- [10] R. LAOUAHDY, M. HAMIDOUCHE, N. BOUAOUADJA " Ténacité d'un verre sodocalcique " Congrès International sur la mécanique " Rabat (Maroc) Avril (1993).
- [11] G. BOURGEOIS et J. MATHIEU " Chimie et industrie " Génie chimique Vol. 105, N° 6 Mars (1972)
- [12] B.E. CAMPBELL " Métaux corrosion-industrie " 1, (1978), 629.

- [13] M. ABISMAIL " Traitement superficiel du verre par pulvérisation " E.N.P Génie chimique, Projet de fin d'étude Juin (1993).
- [14] M. BRADA " traitement superficiel du verre par la méthode d'échange d'ions " E.N.P Génie chimique, Projet de fin d'étude Juin (1983).
- [15] F. YAGOUB " traitement superficiel du verre plat " thèse de magister E.N.P Génie chimique, (1988).
- [16] D. DJARI " Influence des traitements thermiques et chimiques sur la résistance du verre plat " E.N.P Génie chimique, Projet de fin d'étude Juin (1990).
- [17] I. LAKHTINE " Métallographie et traitement thermiques des métaux " Edition MIR Moscou (1977).
- [18] M. HAMIDOUCHE, N. BOUAOUADJA, H. OSMANI " résistance aux chocs thermiques d'un verre silicosodocalcique " Rencontre Maghrébine mécanique Belabes Octobre (1992).
- [19] F. RABIA " Etude du revêtement oxydo-métallique du verre " E.N.P Génie chimique, Projet de fin d'étude Juin (1982).
- [20] S. LAJARTE Actualité chimique (1979).
- [21] C. DUVAL " Le verre " Que sais-je ? Presses universitaires de France 2^{ème} édition (1974).
- [22] J. KOCIKSPRECH SAAL " Les fontes pour verres colorées " vol. 117 N° 9 (1984).
- [23] G.H. FRISHAT " Coloring of glass surface by ion exchange " Journal of non-crystalline solids 19 (1975) 367-368.
- [24] H.S. WILLIAMS and W.A. WEYL, 26 (1945) 275,290,311 Journal of non-crystalline solids 52 (1982) 77-90.
- [25] SIL' VESTROVICH S.I, AKIMOVA E.M, MIRKINA M.Z Verre et réfractaire Jan. (1986).

- [26] MESTRING. R., FRISCHAT G.H HENNICKE H.W 10th International congress on glass, N° 8, 8-71, 8-78 Jnly, (1974) Kyoto, Japon.
- [27] SARYOO PRASAD SINGH, GUR PRASAD And P. NATH. Glass and ceramic bulletin, vol. 25, N° 2, (1978).
- [28] L.D. BOGOMOLOVA, V.A. GAN' SHIN, V.A JACHKIN, M.E KUBRINSKAYA and V.Z. PETROVA. Journal of non-crystalline solids 45 (1981) 249-255.
- [29] S. SAKKA, K. KAMIYA and K. KATO Journal of non-crystalline solids 52 (1982) 77-90.
- [30] L.D. BOGOMOLOVA, A.G FEDOROV and M.E. KUBRISKAYA Journal of non-crystalline solids 54 (1983) 153-161.
- [31] CH. KAPS Journal of non-crystalline solids 65 (1984) 189-192.
- [32] J.E SHELBY and J. VITKO , Journal of non-crystalline solids 52 (1982) 107-117.
- [33] CH. KAPS and G. VÖLKSCH Journal of non-crystalline solids 53 (1982) 143-153.
- [34] K. KOBAYASHI Physics and chemistry of glasses vol. 14 N° 1 February (1973).
- [35] JOSEF MATOUSEK , JIRI BLAZEK Silikaty XXIII , s. 193-201 (1979).
- [36] SIL' VESTROVICH S.I , SAMKOVA L.G , SOBOLEV E.V , GORBACHEV V.V , BYSTRIKOV A.S , GRIGOROVA E.K.H. Verres et réfractaires vol. 40 , N° 6 , Novembre - Décembre (1986).
- [37] BOGUSLAVSKIJ. I.A , BUTAEVA. M , ROMAKINA. N Verres et réfractaire Jan. (1986).
- [38] V.A BYABOY , Glass technology (1968) , 9 (4) , 105-112.

- [39] TAKATSU. M , ARATANIS , HIBINO. H , MISHIMA. M Verres et réfractaire vol. 40, N°4, Juillet-Août (1986)
- [40] HAEHNERT M, ULLNER C, GEHRKE E , WIHSMANN F.G Verres et réfractaire , vol 40, N°6, Novembre-Décembre (1986).
- [41] HABER .R.A, WILFINGER K.R, MCCAULEY R.A Verres et réfractaire, vol 40, N°4, Juillet-Août (1986).
- [42] SINEVICH. A.K, KARTASHOVA G.I, STAROBINETS L.G Verres et réfractaire, vol. 40, N° 6, Novembre-Décembre (1986).
- [43] DURAN. A, FERNANDEZ NAVARRO J.M, GARCIA SOLE J, AGULLO LOPEZ F. Journal of materials science 19 (1984), 5, Mai, P. 1468-1475.
- [44] DURAN. A, FERNANDEZ NAVARRO J.M, Verres et réfractaire, vol. 40, N° 4, Juillet-Août (1986).
- x [45] A. ABOU EL-AZMET, H.A EL-BATAL Eighth International congress on glass (1968) Society of glass technology.