

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Influence des traitements
thermiques et chimiques sur
la resistance du verre plat*

Proposé par :

M^{me} F. YAGOUB

Etudié par :

D. DJARI

Dirigé par :

M^{me} F. YAGOUB

PROMOTION

JUIN 1990

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Influence des traitements
thermiques et chimiques sur
la résistance du verre plat*

Proposé par :

M^{me} F. YAGOUB

Etudié par :

D. DJARI

Dirigé par :

M^{me} F. YAGOUR

PROMOTION

JUIN 1990



D E D I C A C I O N S
= = = = = = = = =

A

- Mes chers parents
- Mes frères
- Mes soeurs
- Mes amis

LES MEMBRES DU JURY

==== ===== == =====

PRESIDENT : A. BENDJAMA CHARGE DE COURS A L'ENP

EXAMINATEURS : -Mme F. MOHELLEBI CHARGÉE DE COURS A L'ENP

-Mr K. ABADLI MAITRE-ASSISTANT A L'ENP

PROMOTRICE : -Mme F. YAGOUR MAITRE-ASSISTANTE A L'ENP

R E M E R C I E M E N T S
= = = = =



Je tiens à exprimer mes sinceres remerciements à Mme F.YAGOURB promotrice de ce sujet pour l'aide et les précieux conseils dont elle m'a fait bénéficier.

Je remercie également Mr A. BENDJAMA chargé de cours au département de Génie Chimique de L'ENP pour l'honneur qu'il me fait de présider les travaux de mon jury.

QUE

- Mme F.MOHELLEBI : Chargée de cours à L'ENP
- Mr K.ABADLI : Maitre-assistant à L'ENP

Trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu accepté de faire partie de ce même jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme BENOUFELLA responsable du laboratoire "Chimie des eaux" à L'USTHB et à Mr ABADLI pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

J'exprime ma reconnaissance à tous les professeurs du département de Genie Chimique.

Je remercie en fin tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce document, en particulier :

- Mr H.HAFS
- Mr A.OUCHENE

TABLE DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION	1
<hr/>	
PARTIE THEORIQUE	
<hr/>	
Chapitre I : I/ GENERALITES SUR LE VERRE.....	2
<hr/>	
I-1 Definition du verre.....	3
I-2 Composition du verre.....	4
I-3 Structure du verre.....	6
I-4 Proprietes des verres.....	8
I-4-1 Proprietes mécaniques.....	8
I-4-2 Proprietes optiques.....	9
I-4-3 Proprietes thermiques.....	10
I-4-4 Proprietes chimiques.....	11
I-5 Fabrication du verre plat industriel	13
I-5-1 Elaboration du verre.....	13
*- Fusion.....	13
*- Affinage et homogénéisation..	14
*- Braise.....	14
I-5-2 Mise en forme.....	15
*- Laminage.....	15
*- Etirage.....	15
*- Flottage.....	18
<hr/>	
Capitre II : II/ TRAITEMENTS DU VERRE PLAT.....	20
<hr/>	
II-1 Traitements thermiques.....	20
II-1-1 Trempe thermique.....	20
II-1-2 Recuit.....	23
II-2 Traitements superficiels.....	25
II-2-1 Traitements superficiels à froid	25
II-2-1-1 Traitements dépolissants..	25
*- Sablage.....	25
*- Ecaillage.....	26
*- Gravure à l'acide fluorhydrique	26
II-2-1-2 Traitements reflechissants	26
*- Argenture.....	26
*- Metallisation sous vide.....	27
II-2-1-3 Traitements antireflechissants	27
II-2-2 Traitements superficiel à chaud	28
II-2-2-1 La trempe chimique.....	28
*- Procédé schott.....	28
*- La désalcalinisation.....	28
*- Echanges ioniques.....	29
II-2-2-2 Coloration superficielle du verre par cémentation.	32

Fig.1 : Diffraction des rayons X dans les substances en divers états d'agrégation	7
Fig.2 : représentation schématique plane d'un réseau désordonné ZACHARIASEN - WARREN.	7
Fig.3 : procédé de fabrication de la glace par laminage	17
Fig.4 : Procédés de fabrication du verre par étirage a- FOURCAULT b- PITTSBURGH c- LIBREY-OWENS.	17
Fig.5 : Schématisation du procédé de fabrication du verre flotté	19
Fig.6 : Répartition parabolique des contraintes stratifiées dans une feuille de verre trempé thermiquement	22
Fig.7 : Cycle de recuisson d'un verre ordinaire	24
Fig.8 : évolution de la perte de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par différents sels à la température $T= 450^{\circ}\text{C}$	50
Fig.9 : évolution de la perte de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par différents sels à la température $T= 450^{\circ}\text{C}$	51
Fig.10 : évolution de la microdureté vickers en fonction du temps pour le verre traité par différents sels à $T=350^{\circ}\text{C}$	55
Fig.11 : Spectres de transmission dans l'UV/VISIBLE du verre traité par différents sels à $T=450^{\circ}\text{C}$ et pour une durée de 4h	57

Tab.1 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant du nitrate de potassium à différentes températures.....	40
Tab.2 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant le mélange (KNO ₃ -AgNO ₃) à différentes températures.....	41
Tab.3 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant du nitrate d'argent à différentes températures.....	42
Tab.4 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par le nitrate de potassium fondu à différentes températures.....	43
Tab.5 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par le mélange fondu à différentes températures.....	44
Tab.6 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant du nitrate de potassium à différentes températures.....	45
Tab.7 : Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant le mélange (KNO ₃ -AgNO ₃) à différentes températures.....	46

Tab.8 :	Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant du nitrate d'argent à différentes températures.....	47
Tab.9 :	Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par le nitrate de potassium fondu à différentes températures.....	48
Tab.10:	Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par le mélange fondu à différentes températures.....	49
Tab.11:	Valeurs de microdureté en fonction du temps pour le verre traité par différents sels à la température $T=350^{\circ}\text{C}$	53
Tab.12:	Valeurs de microdureté en fonction de la température pour le verre traité par différents sels et pour une durée de 4h.....	54

TABLE DES SYMBOLES

- E : Module de young
- l : Allongement
- F : Effort d'extension
- S : Section de l'éprouvette
- σ_c : Contraintes de compression
- σ_{ex} : Contraintes d'extension
- σ_{cs} : Contrainte de compression superficielle
- σ_{exc} : Contrainte d'extension maximum au coeur
- e : Epaisseur
- An.pt.: Annealing point = température supérieure de recuit
- St.pt.: Strain point = température inférieure de recuit
- α : Coefficient de dilatation thermique
- Tg : Température de transition vitreuse
- H₂₀₀ : Microdureté sous une charge de 200g
- T : Température en °C
- t : Temps en h

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

- - - - -

Durant les dernières décennies le verre a vu ses domaines d'application s'élargir de manière considérable.

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

Notre choix s'est porté sur le traitement superficiel qui donne la possibilité de modifier dans une large gamme les propriétés du verre indépendamment de sa composition de son épaisseur.

Le verre étudié est de type silico-sodo-calciqne étiré par la méthode classique "verre à vitre" et provient de l'unité E.N.A.V.A de JIJEL .

Nous avons retenu les deux variantes de la trempe chimique à savoir la méthode par pâte et par sel fondu.

La trempe chimique confère au verre traité un renforcement mécanique et chimique et permet d'obtenir une coloration au contact des sels d'argent.

Notre travail consiste en l'étude de l'influence des différents paramètres sur ces traitements à savoir la température, la durée et la nature du sel.

P A R T I E
= = = = =

T H E O R I Q U E
= = = = =

I/ GENERALITES SUR LE VERRE.

Le verre est la plus vieille matière synthétique de l'humanité. Au début le verre a été utilisé pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie.

L'invention du soufflage, a bouleversé les techniques de façonnage en éliminant celles utilisant le noyau central.

L'invention des procédés d'étirage continu pour le verre à vitre puis de la fabrication de la glace ont été suivies dans les années 1955-60 par l'introduction du procédé de coulée continue sur un bain d'étain (procédé « FLOAT ») qui a révolutionné l'industrie verrière.

Les progrès technologiques ont été accompagnés par une meilleure connaissance physico-chimique du verre grâce, à l'origine, à l'utilisation du verre en optique.

La science du verre a fait des progrès décisifs, c'est ainsi que le verre qui était utilisé dans les bâtiments, pour l'éclairage a vu son domaine d'utilisation s'élargir.

Il est considéré actuellement comme un matériau noble dans des applications fines hautement spécialisées telles que l'électronique ou l'optique.

Avec la connaissance des verres photosensibles et photochromes il a été prouvé que le verre pouvait être le siège de réactions chimiques.

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme 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.

« Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. » [1]

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental qui permet d'écartier les matériaux non cristallins n'ayant pas un caractère de stabilité interne suffisant.

Ce qui fait l'originalité du verre, c'est l'absence du point de fusion fixe. Le passage entre l'état fondu et l'état solide s'effectue progressivement par augmentation de la viscosité et sans apparition de cristallisation. [2]

De ce fait malgré son apparence et ses caractéristiques mécaniques, le verre ne peut cependant être techniquement considéré comme un solide mais plutôt un liquide surfondu, de très forte viscosité.

Parmi les principaux types de verres, on cite les verres d'oxydes, les verres d'halogénures, les verres de chalcogénures et les verres métalliques.

L'exposé qui suit sera consacré aux verres d'oxydes.

I-2 COMPOSITION DU VERRE

La quasi-totalité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes. L'aptitude à la vitrification est un terme qui désigne 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 ".

On distingue trois groupes qui conditionnent par leurs genres et leurs qualités les propriétés caractéristiques du verre. [1] [3]

A- LES OXYDES FORMATEURS :

En se solidifiant à l'état vitreux, ils provoquent la solidification des autres formateurs du réseau.

L'oxyde formateur par excellence dans l'industrie verrière et l'oxyde de silicium SiO_2 ou la silice, trouvée abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz).

SiO_2 diminue le coefficient de dilatation thermique donc améliore la tenue au choc thermique, élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.

D'autres formateurs tels que l'anhydride borique B_2O_3 , l'alumine Al_2O_3 l'anhydride phosphorique P_2O_5 , entrent dans la composition des verres spéciaux.

B- OXYDES MODIFICATEURS :

Ce sont Na_2O et K_2O qui agissent comme fondant et abaissent la température de fusion du verre.

Ils sont introduits sous forme de carbonates, sulfates et nitrates fournis par l'industrie.

La solubilité des verres d'oxydes dans l'eau est supprimée en ajoutant CaO ou MgO ou BaO .

C- CONSTITUANTS SECONDAIRES :

Quelques constituants, dont le total n'excède pas 1 % sont ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre :

As_2O_3 ou Sb_2O_3 , utilisés pour faciliter l'affinage.

MnO_2 ou Se pour améliorer par compensation le résidu de coloration par les traces d'oxydes de fer.

Des oxydes colorants peuvent être ajoutés pour obtenir des teintes spéciales.

* A titre indicatif donnons un exemple de composition de verre plat en % pondéraux.

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3
72,5	1,5	13	0,3	9,3	3	0,1

I-3 STRUCTURE DU VERRE

La structure du verre n'a été élucidée de façon satisfaisante que depuis une trentaine d'années.

Des travaux exécutés à l'aide des rayons X ont montré que l'ordre moléculaire dans les verres est, d'une façon générale, irrégulier, analogue à celui d'un liquide montré à la Fig.1 [3]

On avait supposé que le verre, dans sa structure, n'était qu'un liquide figé; c'est ce qui a été confirmé par les recherches ultérieures

Les travaux de W.H et W.L BRAGG [4] ont démontré l'existence des tétraédres de SiO_4 constituant l'élément constitutif universel des silicates.

Les idées actuelles sur la structure des verres reposent notamment sur les travaux de ZACHARIASEN [5] et de WARREN [6] qui voient dans le verre aussi bien fondu que solide, un ordre rapproché des tétraédres de SiO_4 , formateurs de verre, reliés par des ponts d'oxygène.

L'hypothèse du réseau parfaitement désordonné de ZACHARIASEN-WARREN, postule l'existence d'une structure qui pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs du réseau.

Ces derniers se placent au fur et à mesure dans des "trous" du réseau qui se forment au cours de la formation du réseau vitreux. [1] [2]

Le modèle de réseau continu désordonné de ZACHARIASEN-WARREN est représenté schématiquement sur la Fig.2

Fig.1 : diffraction des rayons x dans les substances en divers états d'agrégation [3]

a-verre b-liquide c-gaz d-cristal

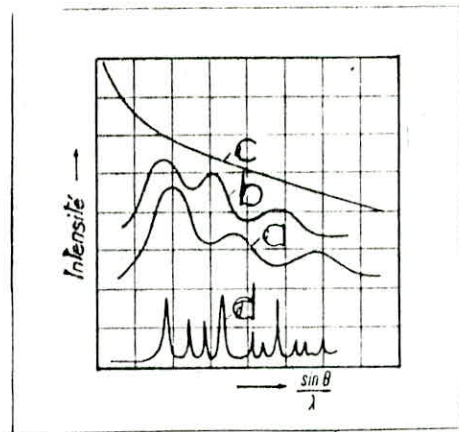
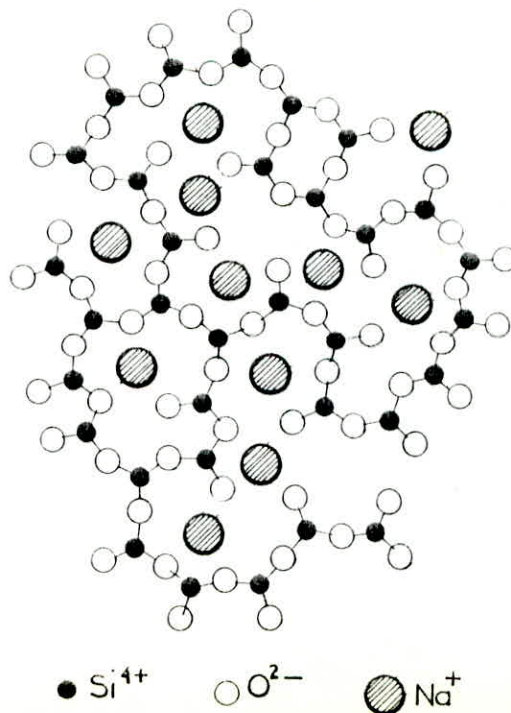


Fig.2 : représentation schématique plane d'un réseau désordonné Zachariasen-Warren [1]



I-4 LES PROPRIETES DES VERRES

Parmi les propriétés essentielles du verre qui en conditionnent l'emploi en tant que matériau, on distingue les propriétés mécaniques, optiques, thermiques et chimiques.

I-4-1 PROPRIETES MECANIQUES :

- * La densité du verre dépend de sa composition, elle peut valoir de 2,13 pour certains barosilicates à plus de 6 pour certains verres au plomb.
- * Le module de young E qui est l'allongement ΔL subi par une éprouvette de longueur L et de section S soumise à un effort d'extension F soit $F / S = E \times \Delta L / L$ est de l'ordre de 7300 DAN/mm².
- * La résistance à la compression, mesurée par la pression nécessaire pour pulvériser un cube de 1mm de côté est de l'ordre de 100 DAN/mm².
- * La résistance à la traction est comprise entre 3 et 7 DAN/mm², celle-ci varie en fonction de nombreux facteurs dont :
la durée d'application de la charge, la température, les dimensions de l'éprouvette et l'état de surface.
- * La résistance à la flexion, exprimée par le module de rupture de la face en extension est comprise entre 3,5 et 4 DAN/mm².
pour les produits trempés du type "securit" elle est de l'ordre de 18 à 20 DAN/mm².

* La résistance au choc exprimée en énergie W , rapportée à la section S varie de 0,65 à 1,65 DAN cm/cm², l'opération de trempe permet d'augmenter considérablement cette valeur. [7]

I-4-2 PROPRIETES OPTIQUES

* La caractéristique dominante d'un verre est l'indice de réfraction qui est de l'ordre de 1,52 et est donné par le rapport de la vitesse de la lumière dans l'air à celle dans le verre.

Il dépend de la longueur d'onde λ , et normalement décroît lorsque la longueur d'onde λ augmente.

* Le facteur d'absorption A est donné par le rapport du flux lumineux absorbé au flux incident. Pour la plupart des verres utilisés en vitrage ce facteur est de l'ordre de 2% dans toute l'étendue du spectre visible ($0,4 < \lambda < 0,8 \mu$).

Dans le spectre ultraviolet ($\lambda < 0,4\mu$) jusqu'à $0,36\mu$, l'absorption par les verres ordinaires demeure du même ordre de grandeur que dans le spectre visible. A partir de $0,36\mu$, l'absorption croît rapidement et devient pratiquement totale pour $0,31\mu$.

* La transparence à l'UV et à l'IR est diminuée par les impuretés telles que le fer et le titane. [3] [8]

I-4-3 LES PROPRIETES THERMIQUES

- * La conductibilité thermique des verres à la température ambiante est relativement faible mais celle-ci augmente avec la température, de ce fait le verre est un bon isolant.

- * La résistance au choc thermique est très élevée pour les produits ayant subi un traitement de trempe. C'est la dilatation thermique qui décide de la résistance aux chocs thermiques.

- * La dilatation linéaire est exprimée par un coefficient mesurant l'allongement par unité de longueur, pour une variation de température de 1°C.

Pour le verre entre 20 et 200 °C, ce coefficient est de l'ordre de 8×10^{-6} par degré °C.

- Du point de vue technologique, la dilatation linéaire est la caractéristique thermique la plus importante, elle conditionne en particulier les possibilités de liaison par soudure. [9]

I-4-4 LES PROPRIETES CHIMIQUES

Le verre se signale par sa grande inertie réactionnelle vis à vis de la plupart des corps, et est connu par sa bonne résistance aux différents agents chimiques.

Les attaques par l'eau, par les acides et par les bases nous permettent d'arrêter un choix judicieux sur un verre.

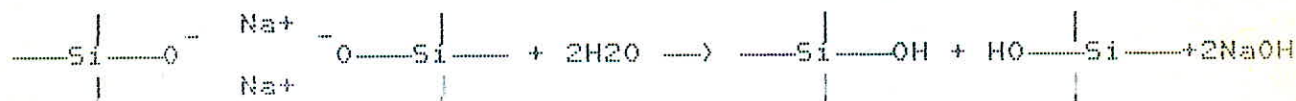
a- Action de l'eau :

L'eau décompose les silicates, la solution alcaline ainsi formée dissout à son tour la silice, de sorte que l'attaque est plus rapide que celle de l'eau. [10]

Les verres contenant des ions alcalins subissent une réaction en deux étapes en contact avec un milieu contenant H₂O. [11]

* ETAPE (1)

----- Correspond à une désalcalinisation de la surface où se produit le remplacement des ions alcalins par les protons H⁺.



* ETAPE (2)

----- Correspond à la dissolution du réseau silicique par rupture des ponts Si—O—Si suite à la solution alcaline ainsi formée.



b- Action des bases :

----- Les bases ont surtout pour effet de décomposer et de dissoudre les silicates qui constituent le résidu de l'enlèvement par l'eau de l'alcalin du verre. [11]

c- Action des acides :

----- Les acides par contre, accélèrent l'enlèvement de l'alcalin superficiel mais réduisent l'action de la solution sur le réseau silicique suite à la formation des couches de protection à la surface du verre. [11]

Finalement on peut dire que la résistance chimique est liée principalement à la composition chimique superficielle.

La présence d'alcalins dans le verre le rend plus sensible à l'attaque chimique et diminue sa résistance chimique.

Le passé du verre influ beaucoup sur ses propriétés chimiques.

I-5 FABRICATION DU VERRE PLAT INDUSTRIEL

I-5-1 ELABORATION DU VERRE

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières, constitué en majeure partie de roches naturelles (sable, calcaire) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels (carbonate de sodium), pris en proportions définies.

Ce mélange vitrifiable, appelé en langage verrier "composition" est porté à la fusion dans un four approprié.

À part les corps volatils qui s'échappent au cours de cette opération tous les constituants du mélange initial (y compris les impuretés indésirables) fondent ensemble en formant un liquide homogène appelé verre fondu ou fonte et qui par refroidissement vitrifie, c'est à dire se solidifie sous forme de verre.

Le cycle des opérations continues lors de l'élaboration du verre en partant des matières premières jusqu'à la mise en forme du produit à obtenir comprend trois étapes :

La fusion, l'affinage et l'homogénéisation et enfin la brasse. [1][3]

a * fusion :

Le mélange vitrifiable est introduit dans le four de fusion et fondu vers 1300-1400 °C. Au cours de cette étape, se déroulent diverses transformations complexes :
Deshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO₂, SO₂, SO₃, formation locale des silicates et enfin formation du verre par dissolution du sable restant.

b * Affinage et homogénéisation :

Après achèvement de la formation du verre, la masse vitreuse comporte une multitude de bulles. Elle n'est homogène ni au point de vue de sa composition chimique, ni à celui des ses propriétés physiques. Pour éliminer ces inclusions, on procède à l'affinage; opération qui consiste à élever la température du verre fondu jusqu'au maximum admissible (1450 à 1550 °C pour les verres courants) pour diminuer sa viscosité.

Le liquide étant visqueux, chaque bulle, en s'élevant vers la surface, entraîne dans son mouvement une petite quantité de verre fondu des couches inférieures, contribuant ainsi à homogénéiser le verre.

c * Braise :

À ce stade, le verre n'est pas assez visqueux pour être coulé, travaillé à la main, ou débité aux machines.

il est amené à la viscosité convenable par refroidissement, jusqu'à ce que la température, pour les verres courants, soit comprise entre 1000 et 1200 °C, suivant les techniques de mise en forme.

Cette dernière phase, la braise est ainsi dénommée parce que, lorsque les fours étaient chauffés au bois, on se contentait, pendant cette période de refroidissement, de maintenir des braises sur le foyer.

I-5-2 MISE EN FORME

a * Laminage :

Le laminage consiste à obtenir, en une seule opération, à partir de verre encore fluide, une feuille de verre de dimensions déterminées.

Le verre s'écoulant du four sur un deversoir passe entre les rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu (3 à 15 mm d'épaisseur jusqu'à 3,60 m de largeur), débité avec une vitesse de 0,5 à 5 m/mn, et qui est dirigé vers un tunnel de recuisson pour relâcher les tensions internes qui empêcheraient le découpage. (Fig.3)

La feuille brute doit subir après refroidissement des opérations de doucissage et de polissage, ce qui permet d'obtenir une feuille transparente dont les deux faces sont rigoureusement planes et parallèles, appelée glace.

Le doucissage permet d'enlever toute trace de la surface brute du verre alors que le polissage a pour but de rendre la surface du verre parfaitement lisse et transparente.

La vitesse d'étirage du verre simple est de l'ordre de 70 m/h.

b * Etirage :

Les procédés d'étirage mécanique d'après FOURCAULT PITTSBURGH, LIBBEY-OWENS, partagent aujourd'hui dans le monde entier la fabrication du verre à vitre.

Dans ces trois (03) modes de fabrication, les machines sont alimentées par des fours à bassin et le verre est obtenu par étirage.

xx Procédé FOURCAULT (1904) :

On enfonce à la surface du bain de verre (dans le puit d'étirage du four) un bloc en réfractaire portant une fente longitudinale et appelé débiteuse.

Le verre passant à travers cette fente forme le bulbe, on amorce l'étirage en mettant une barre métallique en contact avec la fente; la feuille sortante est tirée verticalement soutenue par des rouleaux en amiante, des refroidisseurs agissant par rayonnement (sans contact matériel avec la feuille) figeant en continu les bords.

La feuille traverse un puit vertical de recuisson avant d'être découpée.

xx Procédé PITTSBURGH (1925)

Dans ce procédé la débiteuse est remplacée par une pièce réfractaire complètement immergée, (DRAW-BAR), qui abaisse la température du verre au dessous du bulbe.

L'absence de la débiteuse permet d'augmenter la vitesse d'étirage (100 m/h pour le verre simple (1,9 mm)) et supprime les défauts d'étirage.

xx Procédé LIBBEY-OWENS (1917)

Ce procédé, qui a été mis au point par l'américain COLBURN chez LIBBEY-OWENS opère également sans débiteuse, la feuille de verre étirée est pliée à angle droit, à 1 m environ au dessus de la surface du bain, sur un rouleau en alliage chrome-nickel poli.

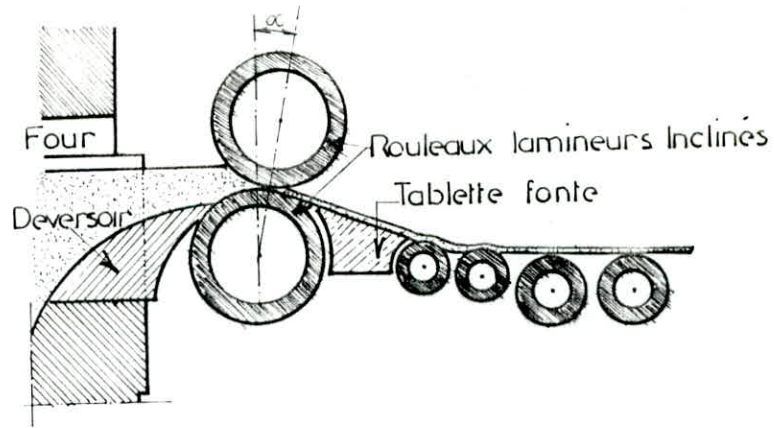


Fig.3 : procédé de fabrication de la glace par laminage [1]

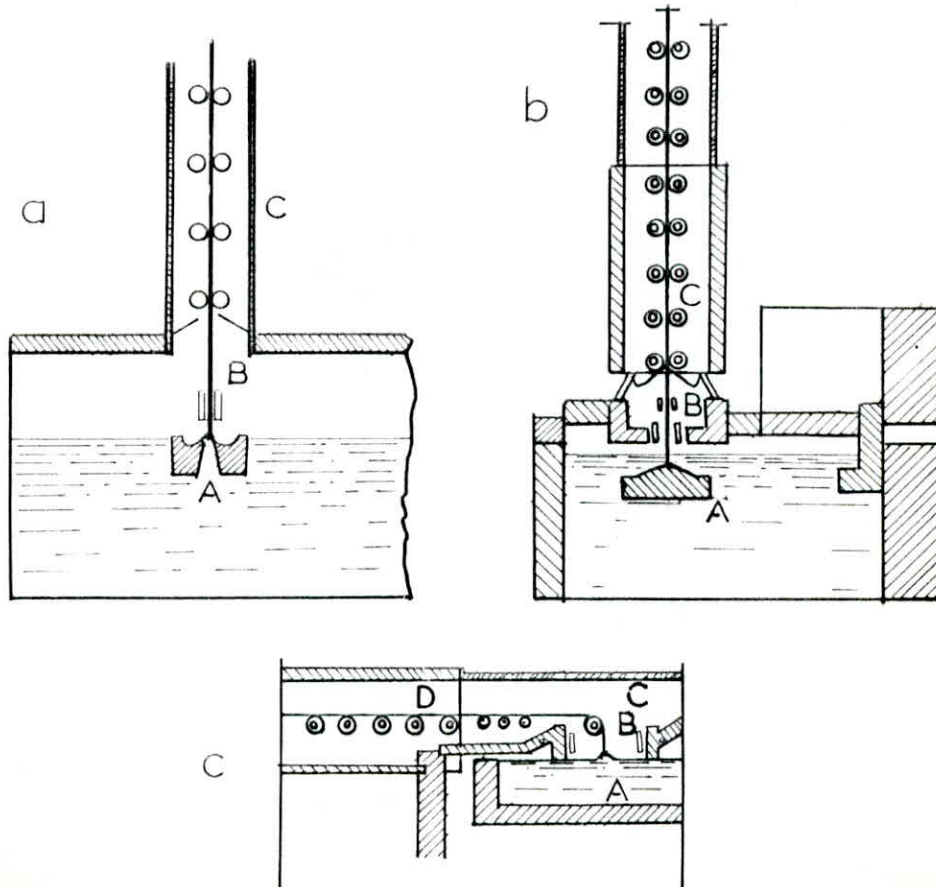


Fig.4 : procédés de fabrication du verre par étirage
 a-Fourcault b-Pittsburgh c-Libbey-owens

[1]

Le procédé nécessite une profondeur de bain très faible : on peut généralement installer que deux machines sur un four.

La vitesse d'étirage du verre simple est de 140 m/h jusqu'à 3,60 m de largeur.

** Flottage << Procédé FLOAT >>

Ce procédé a été révélé en Grande Bretagne en 1959.

Il tend à produire un verre plat alliant les qualités du "poli au feu" du verre à vitre et celles de la rigoureuse planéité de la glace.

La Fig.5 schématise le procédé :

Le verre fondu dans un four à bassin est laminé entre deux rouleaux.

Le ruban de verre formé est ensuite mis en contact avec un bain de métal fondu sur lequel il flotte, d'où le nom du procédé.

La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface libre du bain, la face opposée est rendue parfaitement plane grâce à l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le verre sur le bain. Ce procédé a été perfectionné depuis, les rouleaux lamineurs étant supprimés, et le verre s'écoulant directement sur le bain au moyen d'un déversoir.

L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme, voisine de 6,5 mm quelque soit la largeur de la bande.

Le ruban de verre quitte le bain pour pénétrer dans un tunnel de recuisson.

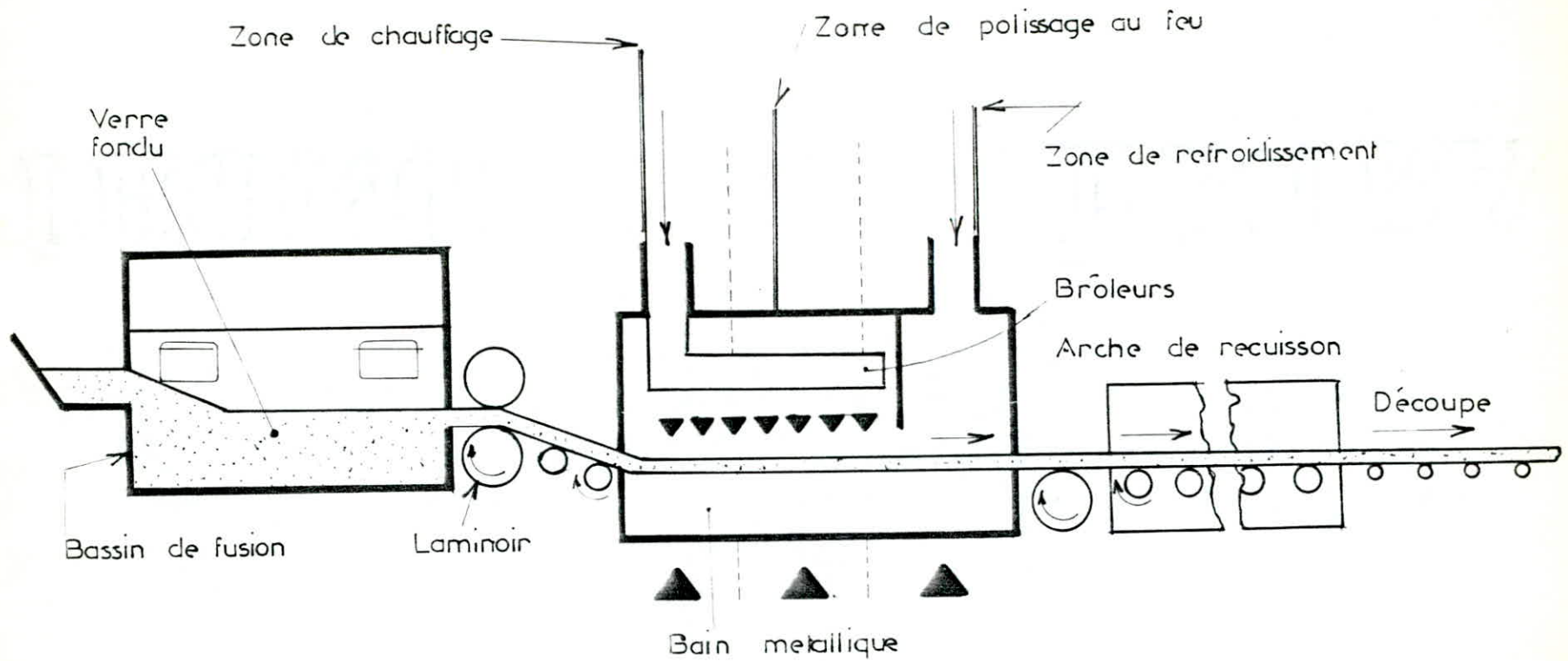


Fig.5 : schématisation du procédé de fabrication du verre flotté [1]

II/ LES TRAITEMENTS DU VERRE PLAT

II-1 LES TRAITEMENTS THERMIQUES :

Les traitements appliqués au verre ont généralement pour objet de modifier ses caractéristiques mécaniques et ses propriétés.

Dans l'opération de façonnage (laminage, étirage, pressage, soufflage) il se produit dans le verre d'importants gradients de températures générateurs de tensions internes qui le rendent fragile. [12]

Pour atténuer les conséquences de cette fragilisation on a recours à deux types de traitements thermiques: la trempe et le recuit.

II-1-1 LA TREMPE THERMIQUE :

Le principe de la méthode consiste à chauffer l'objet en verre façonné sous sa forme définitive jusqu'à une température voisine de son point de ramollissement puis à le sortir du four et à le refroidir rapidement généralement par soufflage avec des jets d'air comprimé.

Cette opération engendre dans le verre des contraintes contrôlées qui ont pour effet de mettre ses faces en compression et l'intérieur en extension.

Dans ces conditions, les couches de surface la "peau" deviennent rapidement rigides alors que les couches internes le "coeur" sont encore visqueuses.

La contraction thermique initiale de la peau provoque un fluage du "coeur" encore proche du point de ramollissement, ce qui annule les contraintes.

A partir du moment où le coeur atteint à son tour une température suffisamment basse pour qu'une relaxation visqueuse ne puisse plus se produire, on a alors la situation où un gradient de température existe dans l'épaisseur du verre .

Lorsque l'objet est finalement refroidi à la température ambiante, le "coeur" plus chaud doit se contracter plus que le "peau".

Cette contraction différentielle correspond au mécanisme de la fig.6 elle conduit à l'apparition des contraintes de compression dans les couches voisines de la surface, équilibrées par des contraintes d'extension dans les couches internes.

La distribution des contraintes en fonction de la profondeur est approximativement parabolique et le système équilibré de contraintes résulte de la disparition à température ambiante du gradient de température introduit à une température élevée où les contraintes correspondantes ne peuvent s'établir par suite de la relaxation visqueuse. [1] [3] [12] [13]

La trempe thermique confère au verre une résistance mécanique accrue et une meilleure tenue au choc thermique (refroidissements rapides et localisés).

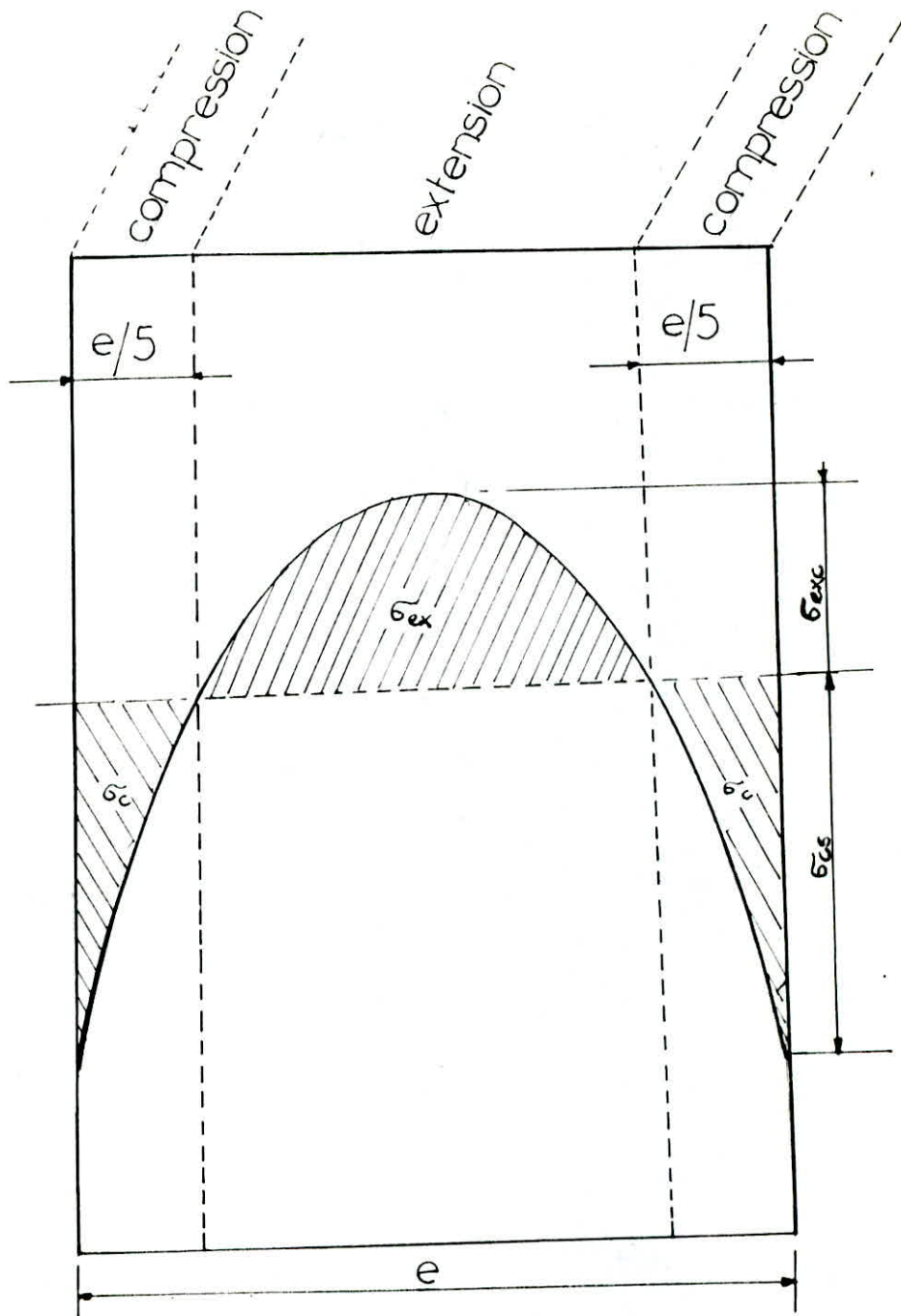


Fig.6 : repartition parabolique des contraintes stratifiées dans une feuille de verre trempée thermiquement

[1]

II-1-2 LE RECUIT :

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles introduites lors des opérations de formage est la recuisson [14]

La méthode consiste à rechauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température voisin de la température de transformation - domaine de recuisson - pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination (relaxation) des contraintes initialement présentes.

Le traitement a lieu généralement dans des arches continues, chauffées en tête et dans lesquelles le verre atteint d'abord sa température dite de recuisson et séjourne à cette température pendant le temps suffisant à l'élimination des tensions.

IL est refroidi ensuite progressivement pour éviter qu'un nouveau gradient de température ne fasse réapparaître de nouvelles tensions. [2]

Le recuit est un processus identique à celui qui précède la trempe sauf qu'il est suivi d'un refroidissement lent et progressif permettant au "cœur" du verre de se refroidir à une vitesse identique à celle de sa "peau". IL permet d'obtenir un verre libre de tensions. [15]

La Fig.7 montre le cycle de recuisson d'un verre ordinaire.

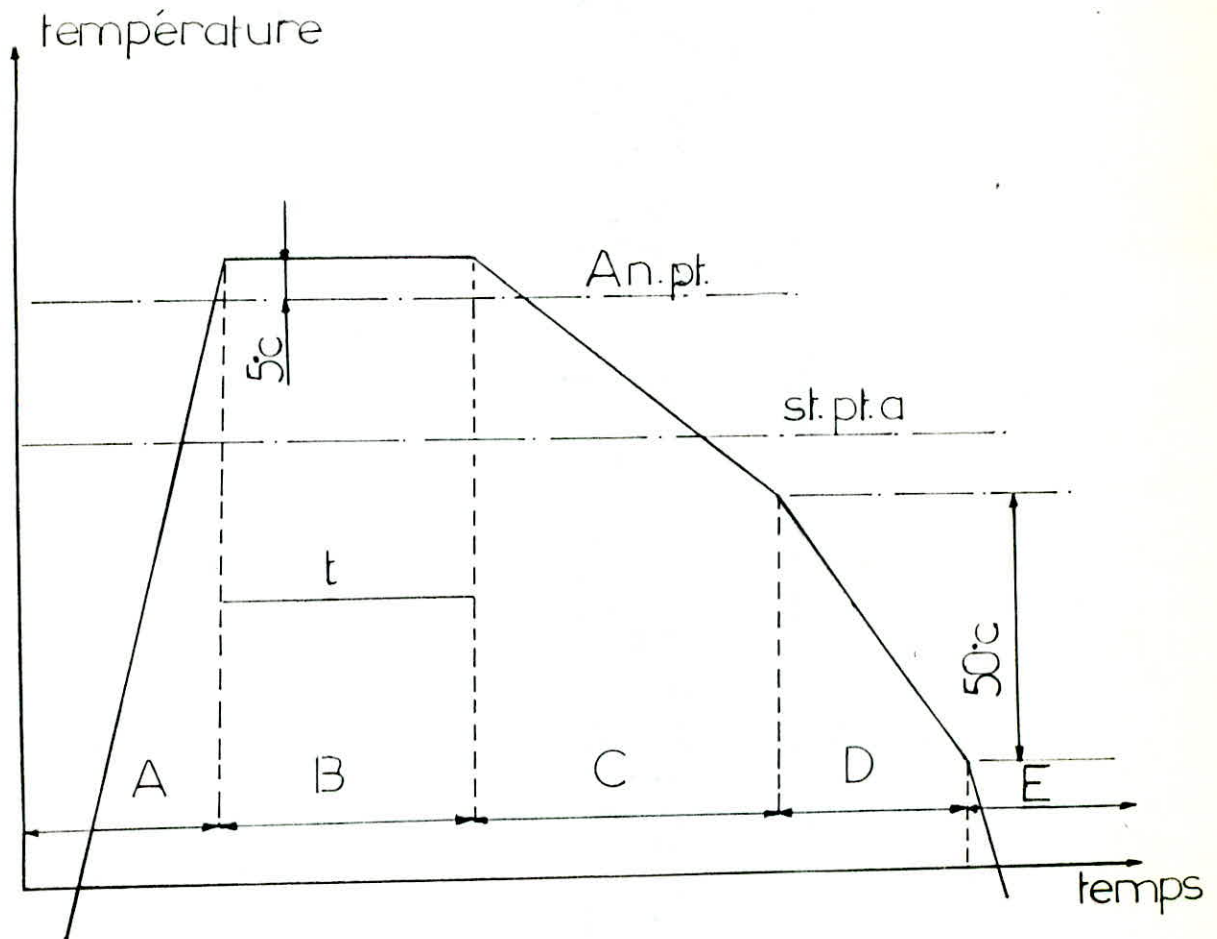


Fig.7 : cycle de recuisson d'un verre ordinaire [12]

- A : chauffage à 5°C au dessus de l'annealing point
- B : maintien de la température pendant le temps t
- C : refroidissement initial à a°C en dessous du strain point
- D : refroidissement de 50°C au voisinage du strain point
- E : refroidissement final

II-2 LES TRAITEMENTS SUPERFICIELS

Les traitements superficiels permettent de modifier dans un large domaine les propriétés du verre plat indépendamment de sa composition chimique et de son épaisseur.

La surface à un rôle déterminant sur la résistance mécanique du verre. Les phénomènes de dégradations superficielles chimiques ou mécaniques provoquent une baisse spectaculaire des propriétés mécaniques normales.

Différentes méthodes de traitements superficiels sont proposées:

II-2-1 LES TRAITEMENTS SUPERFICIELS A FROID :

II-2-1-1 * LES TRAITEMENTS DEPOLISSANTS :

Sont employés à des fins décoratives en miroiterie, cristallerie et verrerie d'art, pour donner un aspect dépoli, régulier ou non à des objets en verre.

On distingue entre autres: le sablage, l'écaillage et la gravure à l'acide fluorhydrique.[3] [9]

a * Sablage :

Consiste à projeter à grande vitesse des grains de sable entraînés par un jet d'air comprimé sur un volume transparent.

Ils y créent de petites cavités qui donnent un aspect dépoli.

b * L'écaillage (givrage) :

Le verre préalablement traité au jet de sable est enduit de colle forte que l'on fait sécher en étuve.

En se retractant la couche de colle arrache des écailles (des particules de verre à la surface) et donne un aspect givré à la surface.

c * La gravure ou le décor à l'acide fluorhydrique :

Sont obtenus en attaquant la surface, soit par des vapeurs d'acide fluorhydriques, soit par des fluorures, suivant que l'on veut obtenir une surface brillante ou mate.

Au moyen d'un dépôt généralement à base de cire on protège la partie qui doit restée non attaquée.

II-2-1-2 TRAITEMENTS REFLECHISSANTS :

Les traitements réfléchissants sont employés en vue d'améliorer les propriétés optiques du verre par dépôt de couches minces métalliques sur la surface du verre.

L'argenture est un processus électrochimique. L'argent est réduit par un agent réducteur (sucre interverti) à partir d'une solution ammoniacale de sel d'argent sous forme de cristaux de taille minime qui se déposent en couche mince sur le verre.

Dans la pratique, on utilise une solution ammoniacale de nitrate d'argent, de la soude caustique diluée et une solution de sucre.

Les solutions prêtes sont prélevées immédiatement avant l'opération, et diluées avec de l'eau distillée et versées sur le verre.

La couche d'argent doit être protégée par une couche de cuivre, elle même recouverte d'un vernis. [3]

La métallisation sous vide est une technique qui consiste à faire évaporer un métal réfléchissant (argent, aluminium, or, etc...), dans une enceinte contenant un volume à métalliser et où l'on a créé un vide de l'ordre du millionième de mm de mercure.

Dans cette enceinte où l'atmosphère est extrêmement rarefiée, la vapeur du métal suit des trajectoires rectilignes comparables à celle des rayons lumineux et vient se déposer uniquement sur le côté du volume qui fait face à la source des vapeurs métalliques.

Les couches réfléchissantes sont souvent protégées par un vernis. [9]

II-2-1-3 LES TRAITEMENTS ANTI-REFLECHISSANTS :

Les traitements antiréfléchissants ou semiréfléchissants sont obtenus par voie chimique en plongeant les volumes successivement dans des solutions de sels de divers corps, ou par dépôt sous vide (le plus souvent de minces pellicules de fluorures) soit par pulvérisation de solutions de sels afin de diminuer ou d'augmenter les reflets de la surface du verre. La couche du métal étant remplacée par une suite de couches minces de corps différents et d'épaisseurs appropriées. [16]

II-2-2 LES TRAITEMENTS SUPERFICIELS A CHAUD

II-2-2-1 LA TREMPE CHIMIQUE :

La trempe chimique est un mode de mise en précontrainte qui consiste à modifier le coefficient de dilatation des couches superficielles. [2]

Ceci s'effectue en modifiant la nature chimique de la surface du verre plusieurs possibilités sont offertes :

a * Procédé schott :

On peut ajouter une couche superficielle d'un verre ayant un coefficient de dilatation plus faible.

La jonction avec l'objet se faisant à une température suffisante pour qu'il ait soudure effective.

Au refroidissement, les couches superficielles se contractant moins, sont mises en compression. [1]

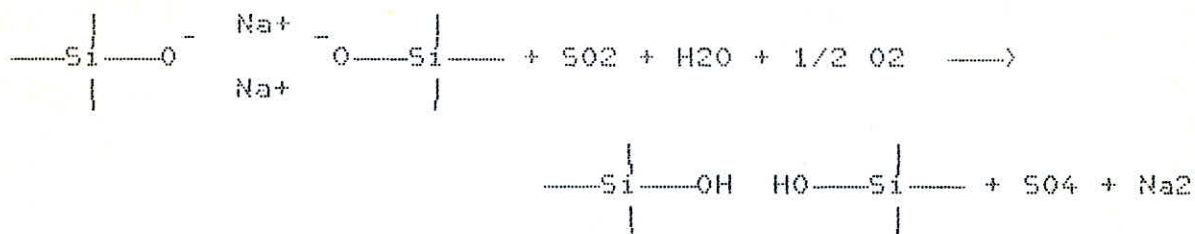
b * La désalcalinisation :

En pratique elle est réalisée dans une atmosphère de gaz (SO, SO₂, SO₃) ou dans une solution acide.

En diminuant superficiellement la teneur en alcalis du verre, on crée une couche superficielle désalcalinisée de coefficient de dilatation thermique plus faible qui au refroidissement sera mise en compression [2]

La désalcalinisation peut avoir lieu au cours de la recuisson.

Pour les verres silico-sodo-calciques la réaction de désalcalinisation s'écrit :



Les ions Na⁺ extraits sont remplacés par des protons qui entrent sous forme d'hydroxyles dans la structure du verre.

c * Les échanges ioniques :

Les procédés modernes de trempe chimique sont basés sur des échanges ioniques se produisant par diffusion.

La trempe chimique associée à un échange d'ions fut mise en oeuvre pour la première fois par HOOD et STOOKEY [17] dans le cas de l'échange sodium-lithium et par KIESTLER [18] pour l'échange sodium-potassium.

Depuis l'échange alcalins-alcalins dans différents type de verre a fait l'objet de plusieurs travaux. [19] [20] [21]

-Deux variantes sont possibles :

* On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible. Par exemple Na⁺ (r = 0,98Å) est remplacé superficiellement par Li⁺ (r = 0,78Å) à partir d'un bain de sels fondus contenant Li⁺.

Cette opération doit être conduite à une température supérieure à T_g pour permettre le fluage c'est à dire une relaxation complète des contraintes à la température de traitement. [22]

Le verre à base de Li^+ ayant un coefficient d'expansion plus faible que celui contenant du Na^+ , au refroidissement il y'a mise en compression des couches superficielles. [2] [18]

* 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 nitrate de potassium fondu.

L'ion K^+ plus volumineux, entrant dans le réseau provoque son expansion donc la mise en compression superficielle des couches.

Ce qui permet d'augmenter la résistance mécanique de 03 à 04 fois. Pour atteindre un taux d'échange élevé, Il ne faut pas cependant trop se rapprocher de la température de transformation, car les contraintes de compression commencent à se relâcher, de ce fait la température optimum d'échange doit être $\leq 100\text{ K}$ en dessous de T_g . [2] [11]

Les échanges ioniques peuvent être effectués soit par sels fondus, soit par pâtes.

c-1 Traitement par les sels fondus

En immergeant la pièce de verre à trempier chimiquement 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 de sel fondu, cheminant en sens inverse

c.2 Traitement par pâtes

Dans ce cas l'échange ionique est réalisé à la surface du verre au contact de la pâte contenant les ions.

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.

Il existe dans le verre des ions réducteurs (tels que Fe^{2+} , As^{3+} et Sn^{2+} dans le cas du verre flotté) qui réduisent les ions d'argent à l'état métallique.

Les atomes métalliques sont regroupés par migration et agrégation sous forme de colloïdes ou particules cristallines. La grosseur de ces dernières influe sur le degré de coloration.

La trempe chimique renforce mécaniquement et chimiquement le verre mais après une durée critique, la résistance mécanique peut diminuer si on prolonge la durée du traitement par échange d'ions par suite de la relaxation des contraintes. [13]

II-2-2-2 COLORATION SUPERFICIELLE DU VERRE PAR CEMENTATION :

La coloration est obtenue à l'aide d'un ciment en pâte contenant des ions d'argent ou de cuivre.

Cette pâte est mise en contact avec le verre à une température entraînant une certaine fluidité favorisant le déplacement des ions alcalins de la surface du verre et leur remplacement par les ions d'argent ou de cuivre du ciment.

Cet échange d'ions se traduit par une coloration de verre différente selon le ciment et la nature du traitement :

- Le ciment contenant des ions d'argent permet d'obtenir des teintes allant du jaune à l'ambré.
- Celui contenant des ions de cuivre permet d'obtenir soit des teintes jaunes soit des teintes rouges.

L'intensité de la teinte peut, elle même , être modifiée en agissant sur la durée et la température du traitement thermique et sur la composition du ciment.

La coloration étant superficielle, l'intensité est indépendante de l'épaisseur du verre, contrairement au verre coloré dans la masse.

Les couleurs obtenues par cimentation ont la propriété d'être inactiniques. [16]

P A R T I E
= = = = =

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

I/ INTRODUCTION

L'objectif visé dans notre partie expérimentale à savoir le traitement superficiel du verre à vitre est son renforcement mécanique et chimique.

D'après la recherche bibliographique, il s'est avéré que la trempée chimique associée à un échange ionique permet d'atteindre ce but.

Nous avons sélectionné deux sels; le nitrate de potassium et le nitrate d'argent ainsi que la combinaison de ces derniers car leurs rayons ioniques respectivement $r=1,33 \text{ \AA}$ et $r=1,13 \text{ \AA}$ nous permettent de travailler à une température \leq à la température de transition vitreuse T_g .

Nous avons retenu deux méthodes :

Le traitement par sels fondus et par pâte contenant ces sels.

Les températures de traitement ont été fixées entre $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et $450 \text{ }^\circ\text{C}$, celles-ci étant limitées par les températures de fusion T_f et de décomposition des sels

SELS	$T^\circ\text{C}$	T_f	T_c
KN03		333	-
AgN03		212	< 490

et nous avons varié la durée de traitement entre 1h et 8h.

Une fois les plaques traitées nous avons procédé aux tests mécaniques et chimiques afin d'évaluer les améliorations éventuelles apportées.

La résistance mécanique a été estimée par des essais de microdureté et la résistance chimique par des attaques acides et basiques.

L'échange d'ions Ag^+ dans le verre est traduit par une coloration, nous avons alors tracé les spectres UV / visible des plaques traitées par ce sel.

II/ PRODUITS, MATERIEL ET APPAREILLAGE

Lors de nos manipulations, nous avons utilisé :

PRODUITS :
Nitrate d'argent AgNO_3
Nitrate de potassium KNO_3
Mélange $\text{AgNO}_3 - \text{KNO}_3$
Kaolin
Résine
Alcool
Acide $\text{HCl} - 20 \%$
Base $\text{NaOH} - 1\text{N}$

MATERIEL :
Plaques de verre de dimensions connues
Coupe verre
Finceau
Creusets
Bechers de 100 ml
Plaques chauffantes
Cristallisoirs
Mortier en agathe

APPAREILLAGE :
Four à moufle à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ "PROLABO"
Etuve à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ "HERAEUS"
Microduromètre vickers "TESTWELL"
Spectrophotomètre SP.8-200 UV/visible "PYE UNICAM"
Balance analytique "SARTORIUS"

III/ MODE OPERATOIRE :

Le verre traité est un verre à vitre ou les deux faces se ressemblent

III-1 Préparation des échantillons de verre

-Nous avons coupé le verre en petites plaques de dimensions 20x40x3mm puis nous les avons plongé dans de l'alcool pour les dégraisser durant 15 mn environ.

-Une fois les plaques sont séchées à l'air libre, nous les avons nettoyé à l'aide d'un tissu propre.

-Ceci étant fait nous avons déposé les échantillons sur une plaque de verre support et nous avons traité l'une des faces du verre à vitre car elles sont identiques.

III-2 TRAITEMENT PAR PATE

III-2-1 Préparation des sels

A l'aide d'un broyeur à boulets nous avons broyé le sel d'argent et le sel de potassium à deux ou trois reprises, ensuite à l'aide d'un broyeur à agathe en petites quantités.

Le kaolin est broyé dans une pulverisette et le produit obtenu est tamisé à travers un tamis de plus faible diamètre. ($\phi = 0,8 \text{ mm}$)

Les trois produits étant broyés ainsi à part, nous avons préparé les mélanges suivants dans un rapport de masse déterminé.

- AgNO₃ + kaolin
- KNO₃ + kaolin
- AgNO₃ - KNO₃ + kaolin

Les mélanges obtenus ont été broyés en petites quantités dans une pulverisette.

III-2-2 PREPARATION DE LA PATE ET TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE

- La pâte composée d'un mélange sel-kaolin est finement broyée dans un mortier en agathe avant d'être mis en suspension dans une résine diluée.
- Nous avons déposé 1g de poudre (sel-kaolin) dans un creuset et nous avons versé de la résine diluée goutte à goutte tout en mélangeant, à l'aide d'un pinceau jusqu'à l'obtention d'une pâte bien homogénéisée
- Cinq plaques de verre ont été traitées avec la même pâte de telle façon que la quantité déposée soit uniforme et homogène.
- Les plaques recouvertes de pâte sont d'abord séchées à l'air libre, puis dans une étuve et enfin cuites dans un four à la température de traitement désirée.
- Après une durée de traitement bien déterminée, les échantillons sont retirés du four et refroidis, puis lavés et nettoyés du reste de la pâte.

Le rapport massique "sel-kaolin" a été pris égal à 1/1 lors de toutes nos manipulations.

Pour le rapport résine-diluant (alcool) nous avons opté pour un mélange correspondant au rapport volumique 1/4, alors que pour préparer le ciment nous avons utilisé 1g de poudre (sel-kaolin) additionné de 35 gouttes de résine diluée.

Ces valeurs ont été adoptées après les essais préliminaires.

III-3 TRAITEMENT PAR SELS FONDUS

Les plaques de verre à tremper chimiquement sont traitées dans le sel fondu contenu dans des creusets à la température de traitement désirée

Après une durée de traitement bien déterminée, les échantillons sont retirés du four, refroidis puis lavés et nettoyés.

REMARQUE

----- Dans le cas des plaques traitées, par pâte, les trois sels KNO_3 , AgNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ ont pu être utilisés contrairement à la méthode par sel fondu qui nécessite beaucoup de produits, nous nous sommes limités au nitrate de potassium et au mélange.

IV/ ANALYSE DES ECHANTILLONS TRAITES

IV-1 TESTS CHIMIQUES

Pour mesurer la résistance chimique du verre traité nous nous sommes proposés d'estimer les pertes de masse lors des attaques acides et basiques

* Attaque acide

La résistance à l'attaque par les acides est déterminée selon la norme DIN.12116.

On maintient la plaque de verre dans une solution de HCl à 20% à l'ébullition pendant trois (03) heures et on détermine la perte de masse qui sert comme mesure pour le classement des verres.[2]

Classe (1) moins de 0,7 mg/dm²

Classe (2) de 0,7 à 1,5 mg/dm²

Classe (3) plus de 1,5 mg/dm²

* Attaque basique

La résistance à l'attaque par les bases est déterminée selon la norme DIN.52322.

On maintient la plaque de verre dans une solution normale de soude NaOH ou Na_2CO_3 à l'ébullition pendant trois (03) heures et on détermine la perte de masse. [2]

Classe (1)	moins de 75 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$
Classe (2)	de 75 à 150 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$
Classe (3)	plus de 150 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$

IV-2 TESTS MECANIQUES

La mesure de la résistance mécanique a été estimée par des essais de microdureté qui ont été utilisés par d'autres chercheurs [23] afin d'évaluer le renforcement mécanique du verre traité.

La microdureté qui est la propriété d'un corps de s'opposer à la déformation plastique provoquée par des contacts de la couche superficielle, caractérise la résistance de corps vis à vis d'une charge mécanique concentrée.

La microdureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai par une pyramide en diamant à base carrée, "microdureté vickers", elle s'exprime par la mesure de la diagonale d en fonction de la charge.

La microdureté est désignée par la lettre H affectée d'un indice qui représente la charge.

IV-3 ETUDE DE LA COLORATION

La coloration due à la diffusion de l'argent dans le verre traité a été mise en évidence par le tracé des spectres de transmission dans l'UV/VISIBLE à l'aide d'un spectrophotomètre dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 350 et 700 nm.

La technique d'analyse consiste à déposer les plaques de verre traitées devant la source de lumière UV/VISIBLE.

V/ RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1 RESISTANCE CHIMIQUE

Nous avons calculé les pertes de masse rapportées à la surface des plaques lors des attaques acides et basiques.

*verre
mm,
Wet* Attaque acide : perte de masse = 10,3 mg/dm²

Attaque basique : perte de masse = 54,5 mg/dm²

Quant aux plaques traitées, les résultats sont groupés dans les tableaux 1 jusqu'à 10.

Les verres traités sont de classe 3 pour l'attaque acide et de classe 1 pour l'attaque basique.

Cependant nous remarquons que la perte de masse diminue pour un temps donné avec la température et avec le temps pour une température donnée quelque soit l'attaque.

* Attaque acide:

Nous remarquons que les pertes de masse obtenues sont les plus faibles pour les plaques traitées par les pâtes à base du nitrate d'argent, moyennes pour le mélange et relativement plus importantes pour le nitrate de potassium.

Dans le cas des sels fondus, l'écart des pertes de masse est plus important que dans la méthode par pâte.

* Attaque basique:

Lors du traitement par pâte, les tableaux 7 et 8 montrent qu'à la température de 450°C, les pertes de masse sont très voisines et plus faibles que pour le tableau 6

lors d'un renforcement chimique, il sera préférable de choisir le nitrate d'argent au lieu du mélange KNO₃-AgNO₃

Dans le cas des sels fondus nous observons que les pertes de masse sont plus importantes pour les plaques traitées au nitrate de potassium par rapport au mélange (KNO₃-AgNO₃).

Tab 1: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant du nitrate de potassium à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	9,9	9,5	9,0
2	9,7	9,3	8,8
4	9,4	9,1	8,5
6	9,2	8,8	8,2
8	9,0	8,6	8,0

Tab 2: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant le mélange (KNO₃-AgNO₃) à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	8,4	8,1	7,7
2	8,1	7,8	7,4
4	7,8	7,5	7,1
6	7,2	6,9	6,5
8	7,0	6,4	6,1

Tab 3: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par la pâte contenant du nitrate d'argent à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	7,5	7,1	6,4
2	7,2	6,9	6,1
4	6,8	6,5	5,7
6	6,6	6,2	5,4
8	6,2	6,0	5,0

Tab 4: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par le nitrate de potassium fondu à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	9,6	9,1	8,6
2	9,3	9,0	8,3
4	9,1	8,5	7,9
6	8,7	8,3	7,6
8	8,5	8,1	7,2

Tab 5: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par le mélange fondu à différentes températures.

		PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
T (°C)	t (h)	350	400	450
	1	6,6	6,2	5,7
	2	6,2	6,0	5,4
	4	6,0	5,7	5,0
	6	5,8	5,3	4,5
	8	5,4	5,0	4,1

Tab 6: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant du nitrate de potassium à différentes températures.

		PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
T (°C)	t (h)	350	400	450
	1	52,5	51,2	50,4
	2	51,3	50,5	49,7
	4	50,6	50,1	49,1
	6	50,0	49,3	48,3
	8	49,4	49,0	47,9

Tab 7: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant le mélange (KNO₃-AgNO₃) à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	46,5	45,2	44,4
2	45,7	44,8	43,5
4	44,6	43,4	42,9
6	44,0	43,1	42,3
8	43,5	42,6	41,7

Tab 8: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par la pâte contenant du nitrate d'argent à différentes températures.

T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	46,1	44,6	44,1
2	45,2	44,1	43,0
4	44,0	43,0	42,5
6	43,5	42,7	41,9
8	42,9	42,0	41,4

Tab 9: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par le nitrate de potassium fondu à différentes températures.

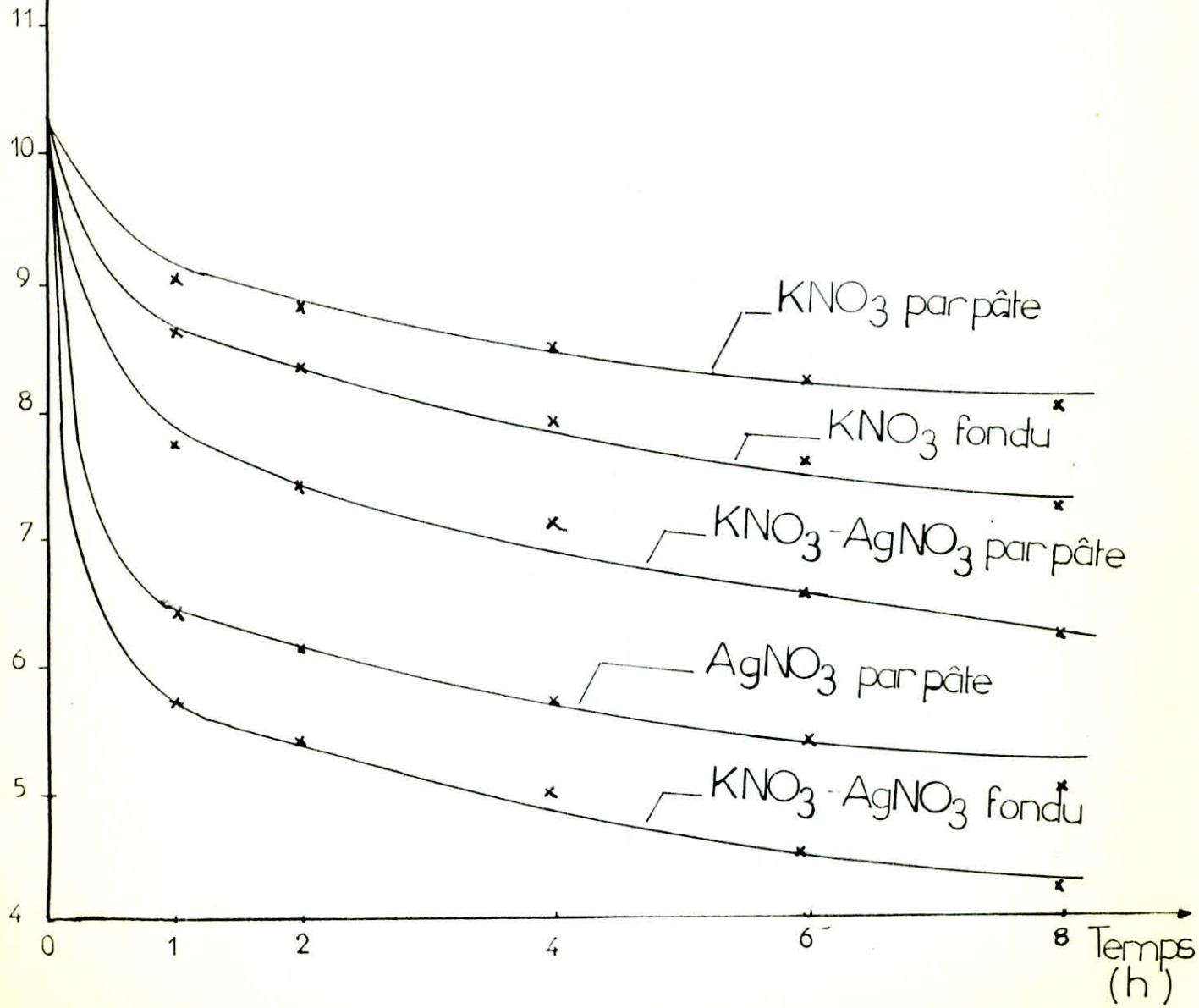
T (°C)	PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
	350	400	450
t (h)			
1	52,1	49,9	48,6
2	51,0	49,1	47,5
4	50,2	48,7	46,8
6	49,7	48,2	46,0
8	49,1	47,5	45,3

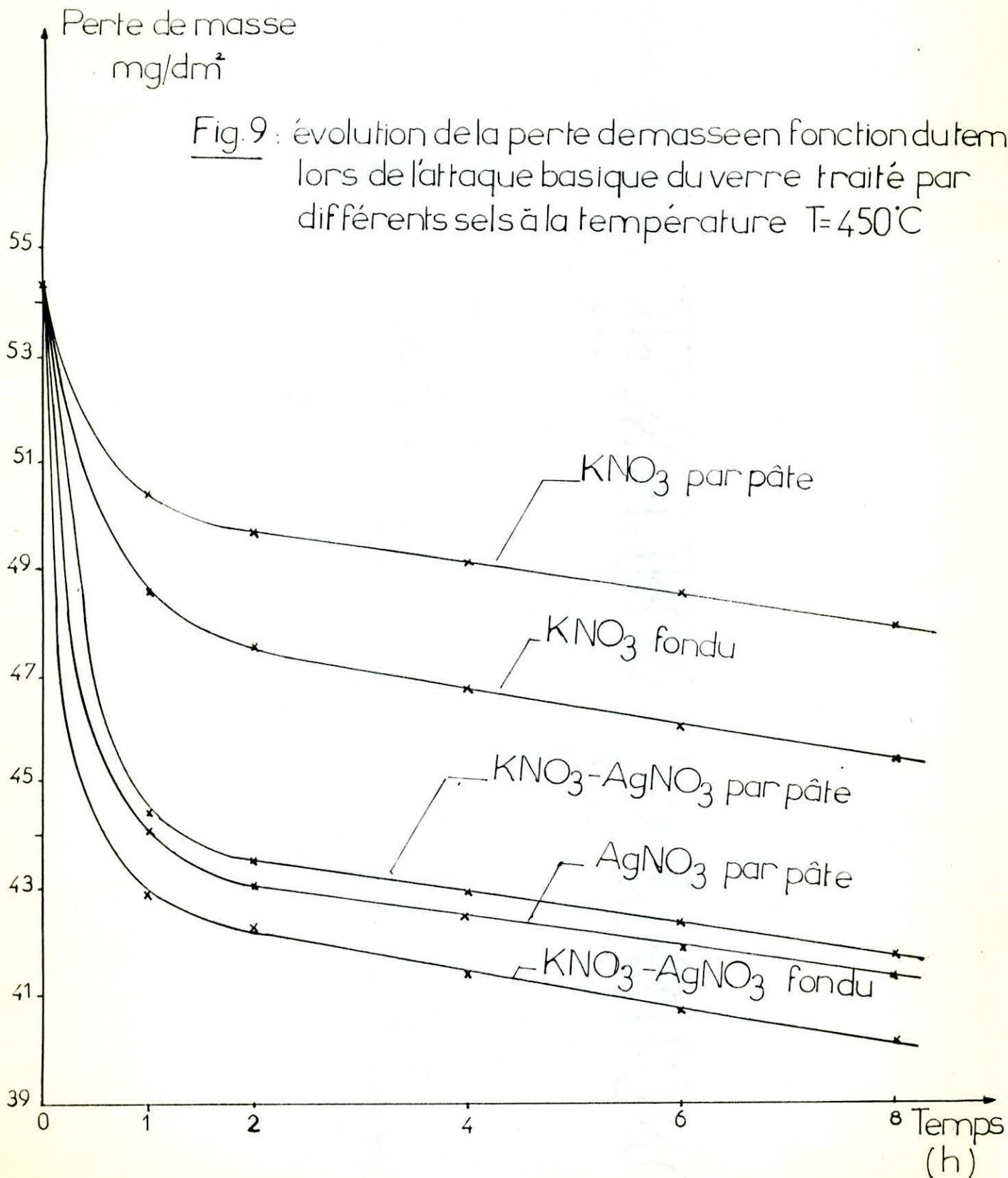
Tab 10: Valeurs de pertes de masse en fonction du temps lors de l'attaque basique du verre traité par le mélange fondu à différentes températures.

		PERTE DE MASSE EN mg/dm ²		
T (°C)		350	400	450
t (h)				
1		45,1	43,8	42,9
2		44,7	43,1	42,3
4		43,2	42,3	41,4
6		42,8	41,5	40,7
8		42,2	40,9	40,1

Perte de masse
(mg/dm²)

Fig. 8 : évolution de la perte de masse en fonction du temps lors de l'attaque acide du verre traité par différents sels à la température T=450°C





V-2- MICRODURETE

Les résultats obtenus sont présentés par les tableaux 11 et 12 nous remarquons que pour une température donnée et pour les trois sels, nous avons une augmentation des valeurs de microdureté avec le temps.

Nous remarquons en plus que les valeurs les plus importantes sont obtenues pour le nitrate de potassium, moyennes pour le mélange et relativement faibles pour le nitrate d'argent.

L'allure des courbes tracées Fig.10 montre une augmentation rapide de la microdureté en fonction du temps puis une stabilisation pour une durée supérieure à six heures, néanmoins pour le nitrate de potassium nous avons un point aberrant (8,796) et donc d'autres valeurs de temps plus élevées sont souhaitables pour préciser les résultats obtenus dans ce cas.

Le tableau 12 montre que plus la température est élevée plus la microdureté est importante et également les valeurs maximales sont obtenues pour le nitrate de potassium fondu ou dans la pâte.

D'un point de vue économique il est préférable d'utiliser la pâte que la fonte.

Verre non traité H₂₀₀ = 599

Tab 11: Valeurs de microdureté H_{200} en fonction du temps pour le verre traité par différents sels à la température $T=350^{\circ}\text{C}$.

SELS Temps (h)	TRAITEMENT PAR PATE		
	KN03	AgN03	KN03-AgN03
1	683	646	655
2	710	677	685
4	735	695	705
6	759	701	714
8	796	715	733

Tab 12: Valeurs de microdureté H_{200} en fonction de la température pour le verre traité par différents sels et pour une durée de 4h

SELS	Traitement par pâtes			Traitement par sels fondus	
	KN03	AgN03	KN03-AgN03	KN03	KN03-AgN03
T (°C)					
350	735	695	705	783	754
400	774	739	756	841	815
450	825	767	792	918	863

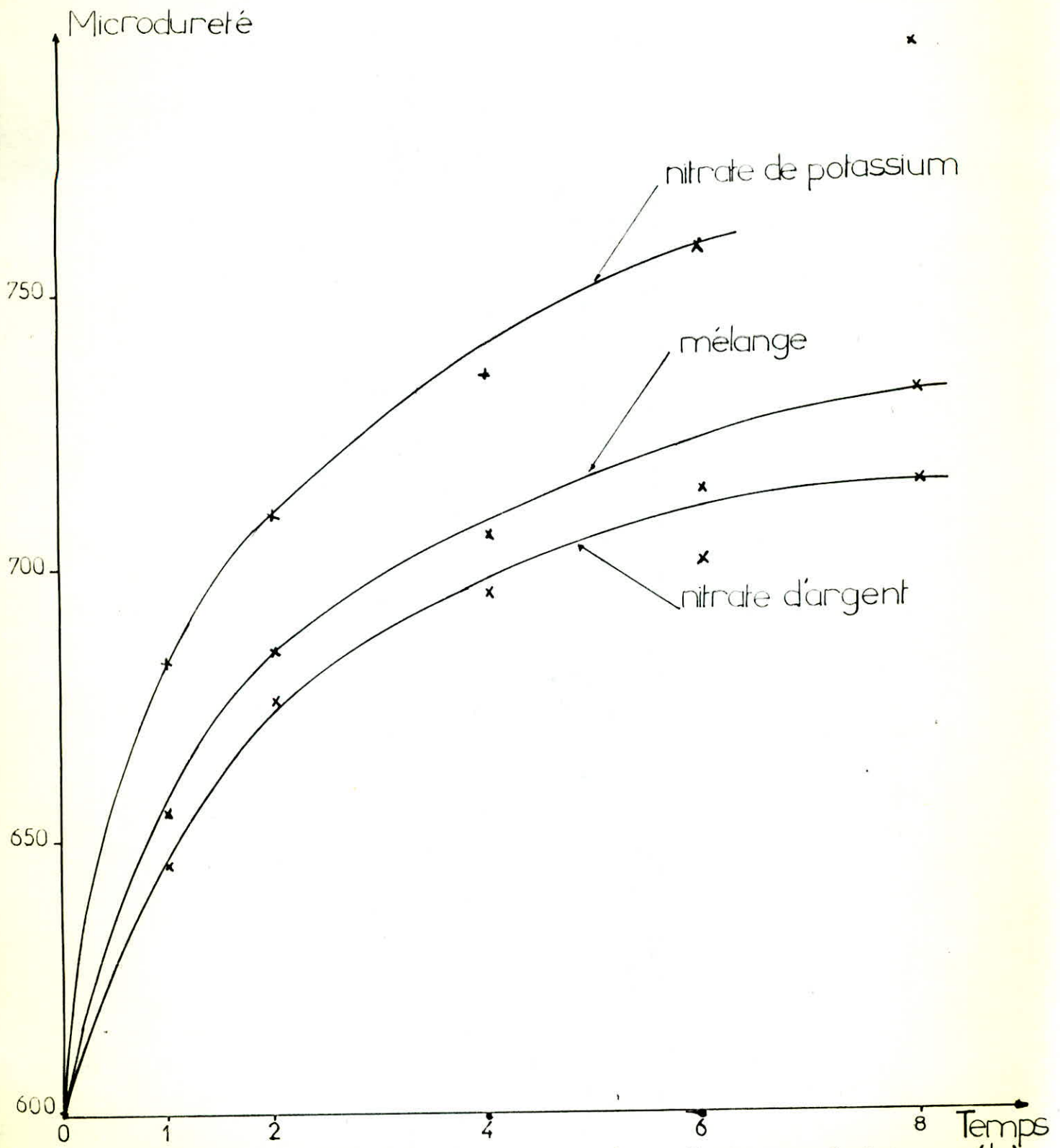


Fig.10: évolution de la microdureté en fonction du temps (h) pour le verre traité par différents sels à $T = 350^{\circ}\text{C}$

V-3 COLORATION

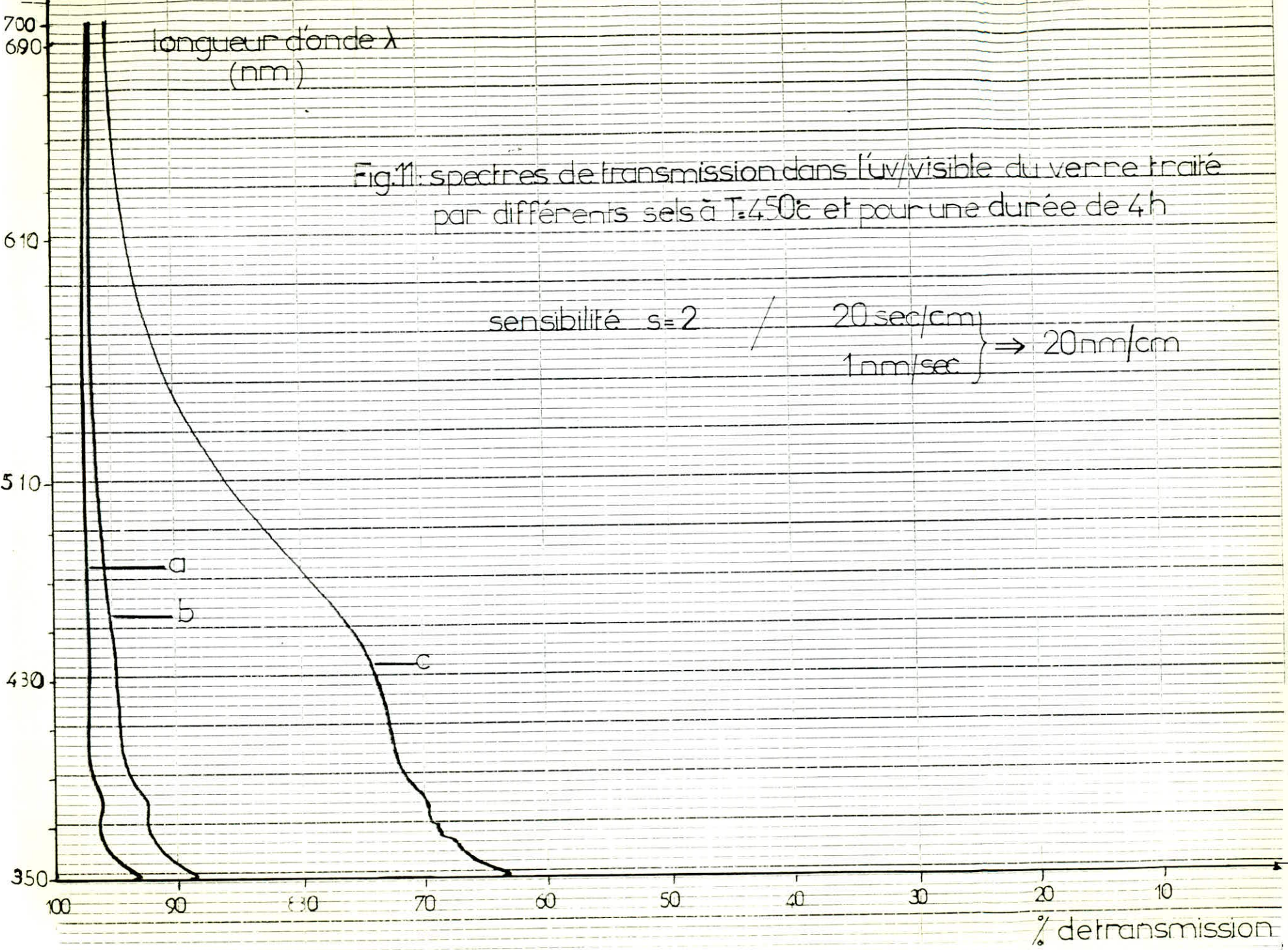
Les spectres de transmission dans l'UV/VISIBLE des plaques traitées par les trois sels à base de nitrate de potassium, nitrate d'argent et leur mélange à la température $T=450^{\circ}\text{C}$ et pour une durée de 4h sont représentés à la Fig.11

Nous avons une superposition du spectre du verre témoin (courbe a) avec celui traité par le nitrate de potassium, ce qui confirme l'observation visuelle de la plaque qui est incolore.

La courbe b illustre le spectre de la plaque traitée par le mélange et montre une faible absorption dans le domaine de faibles longueurs d'onde du visible.

La courbe c, obtenue pour le verre traité au nitrate d'argent montre quant à elle une large bande d'absorption entre 390 et 450 nm.

Selon les auteurs [24] [25], cette bande d'absorption est due à la présence de colloïdes d'argent.

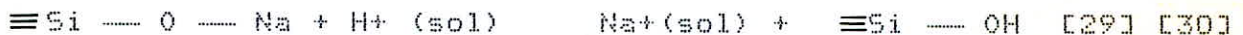


VI/ INTERPRETATIONS

Les résultats obtenus s'expliquent par le fait que lors du traitement du verre par le sel fondu ou par la pâte contenant ce sel il y'a grâce à la mobilité des ions alcalins dans la structure du verre, un échange des ions appartenant au réseau du verre, contre ceux du sel fondu ou de la pâte. [26] [27] [28]

Les ions K^+ et Ag^+ déplacent les ions Na^+ , ce qui a comme effet un renforcement mécanique et chimique du verre traité.

Le sodium responsable de la faible résistance chimique du verre est remplacé lors de l'attaque acide par un proton hydraté selon le mécanisme de la réaction suivante:



Alors que lors de l'attaque basique, il y'a dissolution complète du verre; L'ion OH^- réagit avec le réseau suivant la réaction :



L'accroissement de la résistance mécanique et plus précisément la microdureté vickers est due à une augmentation de la pression à l'intérieur du verre traité car les ions remplaçants sont plus gros que les ions remplacés ($Na^+=0.98 \text{ \AA}$, $K^+=1.33 \text{ \AA}$, $Ag^+=1.13 \text{ \AA}$) dans la gamme de température choisie.

Enfin si l'on compare le degré de participation dans la résistance mécanique des ions de potassium et ceux de l'argent, il semble bien que les ions rigides de potassium, qui assurent la résistance nécessaire à la structure du verre, et que les ions d'argent contribuent à un degré moindre à la résistance mécanique du verre.

La diffusion de l'argent dans la couche superficielle du verre traité est traduite par une coloration résultant de la réduction des ions colorants jusqu'à l'état neutre par les impuretés contenues dans le verre, et formation de colloïdes d'argent par agrégation et cristallisation des atomes métalliques.

C O N C L U S I O N

- - - - -

Dans cette étude, nous nous sommes fixés comme objectif le renforcement mécanique et chimique du verre par la méthode trempe chimique.

Ce traitement superficiel a comme avantage de travailler sur des objets en verre déjà modelés.

Nous avons utilisé les deux variantes de la trempe chimique en mettant le verre à vitre au contact d'un sel fondu ou d'une pâte contenant ce sel à une température et une durée données.

Les tests de microdureté ont permis de noter un renforcement mécanique du verre traité, nous avons constaté que les valeurs les plus élevées sont obtenues pour le nitrate de potassium à la température $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La résistance chimique a quant à elle, été appréciée par la mesure des pertes de masse lors des attaques acides et basiques.

Nous notons qu'il y'a renforcement chimique sans toutefois changer de classe hydrolitique; ce renforcement est plus important dans le cas des verres traités au nitrate d'argent.

De plus pour le nitrate d'argent nous avons observé une coloration des plaques de jaune clair à marron selon la température et la durée de traitement.

Nous voyons que selon la renforcement désiré soit mécanique, soit chimique, nous choisissons les sels à base de potassium ou d'argent respectivement. Si les deux renforcements sont souhaités simultanément nous proposons l'utilisation du mélange à base des sels d'argent et de potassium.

Pour une éventuelle continuité de ce sujet nous suggérons d'élargir la gamme de température de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.ZARZYCKI : Les verres et l'état vitreux
Masson, Paris 1982
- [2] H.SCHOLZE : Le verre, Nature, Structure et propriétés
Institut du verre, Paris 1980
- [3] K.WINNACKER, L. KUCHLER : Technologie minérale
Tome IV/3, Eyrolles, Paris 1965
- [4] W.M.BRAGG, W.L.BRAGG : The crystalline state, Londres, Bell 1928
- [5] W.M.ZACHARIASEN : glasstech, Ber, 29, (1956), 137
- [6] B.E.WARREN : J.american ceramic society 18, (1935), 269
- [7] P.DANE : Guide pratique pour l'utilisation du verre dans les
ensembles mécaniques
DUNOD, Paris 1971
- [8] B.LONG : Les propriétés physiques et la fusion du verre
Ed. EYROLLES, Paris 1970
- [9] P.PIGANIOL : Les industries verrières, DUNOD, Paris 1966
- [10] D.E.CAMPBELL : Métaux corrosion industrie 1, (1978), 629
- [11] G.H.FRISCHAT : Ionic diffusion in oxide glasses
Transtech publications, Ohio 1975
- [12] P.COLNOT, G.GALLET : Le verre et la céramique dans la technique
du vide
Ed. Eyrolles, Paris 1962
- [13] W.C. LACOURSE : J.Can. Ceram. Soc. -CDN- 52, (1983), 49-53
- [14] I.LAKHTINE : Métallographie et traitements thermiques des métaux
Ed. Mir, Moscou 1977
- [15] M.TOMOZAWA, K. HIRAO, P.E.BEAN : J.AM. Ceram. Soc. -USA-
69, (1986), 186-188

- [16] S.D.LAJARTE : L'actualité chimique 10, (1979), 30
- [17] H.HOOD, S.S.STOOKEY : US Patent 2779136, (1957)
- [18] S.S.KIESTLER : J.Am. Ceram. Soc. 45, (1962); 59
- [19] A.J.BURGRAAF, S.CORNELISSEN: Phys.Che., glasses 5, (1964), 125
- [20] R.F. BARTHOLOMEV : Am. Ceram. Soc. Bul. 57, (1978), 223
- [21] A.BANKOV, I.DIMITRIEV : Mat. Const. Ind. Silic. 3, (1980), 19
- [22] A.K.VARSHNEYA : Journal of non crystalline solids, 19, (1975) 355-365
- [23] K.BOBITKINE: STEKLO et KERAMIKA : 10, (1963), 1-3
- [24] K.KOBAYASHI : Physics and chemistry of glasses, 20, 21, (1979), 20-24
- [25] J.A.WILLIAMS, M.P.BRUNGST, E.R.MCCARTNEY:
Physics and chemistry of glasses, 16, 2, (1975), 53, 56
- [26] F.YAGOUB : Traitement superficiel du verre plat.
E.N.P Génie chimique, Thèse de Magister 1988
- [27] A.BRADA : Traitement superficiel du verre par la méthode
d'échange d'ions.
E.N.P Génie chimique, projet de fin d'étude juin 1983
- [28] C.JELACIC, D.BARISIN : Silicates industriels, 50, (1985), 149-159
- [29] H.SCHOLZE : Journal of non crystalline solids, 52, (1982), 91-103
- [30] R.H.DOREMUS : J.Phys.Chem. 80, (1976), 1773

