

12/99

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

### Projet De Fin D'Etudes

#### Thème

**Etude de renforcement du verre avec la trempe  
chimique à l'aide des sels fondus d'argent et de  
cuivre**

Dirigé par :

Mme. YAGOUB

Présenté par :

ABDELLAOUI SALAH

Promotion 1998/1999

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au département de génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger.

Qu'il me soit permis de remercier M S.E. CHITOUR, Professeur à l'E.N.P., et Mme YAGOUB assistante à l'E.N.P., d'avoir proposé ce sujet. Ses conseils éclairés m'ont d'une aide inestimable.

J'adresse l'expression de toute ma reconnaissance à Mr O.HADJAJ AOUL pour avoir accepté de présider les travaux de mon jury. Ainsi que Mme A.MEFTI et Mr A.SELATINA 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 M BADJEH, professeur à l'U.S.T.H.B, M<sup>lle</sup> ALEM et M<sup>lle</sup> BANDOUC à C.R.D., M. BALIOUMMEUR, s-directeur de la C.N.A.M, S. BENRAHMA TS à DRARIA, Mme SALEMI à SAIDAL ; pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

J'exprime ma reconnaissance à tous les professeurs du département de Génie chimique, sans oublier K.BENMAZA, KACTI et R.CHERADI.

En fin que tous ceux et celles qui ont de près ou de loin contribué à ce mémoire, y trouvent l'expression de ma profonde gratitude :



# DEDICACES

Je dédie ce travail de bonne foi et de bonne volonté à mes parents, mes frères et sœurs - spécialement DJABER- qui m'ont aidé et encouragé durant toutes mes années d'études.

Que tous mes amis : Chouaib Elbiari, Kamel , Mustapha, Salah, Aïssa D . et Baziz la foire, trouvent ici le témoignage de mon affectueuse reconnaissance.

**SALAH**



# SOMMAIRE



## A. Partie Théorique

<b>Introduction</b> .....	01
<b>I. Généralités sur le verre</b> .....	02
I.1. Définition.....	02
I.2. Composition.....	03
I.2.1. vitrifiants (formateurs) .....	03
I.2.2. les modificateurs.....	03
I.2.3. constituants secondaires.....	05
I.3. Structure du verre.....	05
I.4. Fabrication du verre.....	07
I.4.1. fusion.....	07
I.4.2. Affinage.....	07
I.4.3. Façonnage.....	08
I.4.3.1. Verres plats.....	08
I.4.3.2. Verres creux.....	13
I.4.3.3. Fibres de verre.....	13
I.4.3.4. Verres techniques.....	13
I.5. Propriétés du verre.....	16
I.5.1. Viscosité.....	16
I.5.2. Dilatation thermique.....	16
I.5.3. Masse volumique.....	17
I.5.4. Propriétés optiques.....	18
I.5.4.1. Indice de réfraction.....	18
I.5.4.2. Transmission.....	19
I.5.5. Les propriétés mécaniques.....	19
I.5.5.1. Propriétés élastiques.....	19
I.5.5.2. Résistance mécanique.....	20
I.5.6. Propriétés électriques.....	20
I.5.7. Tension superficielle.....	21
I.5.8. Propriété thermique.....	21
I.5.8.1. Chaleur massique.....	21
I.5.8.2. Transfert de chaleur.....	22
<b>II. traitement du verre</b> .....	24
II.1. traitement thermique.....	24
II.1.1. traitement à chaud.....	24



II.1.1.1 trempe thermique.....	24
II.1.1.2 Assemblage par soudure verre sur verre.....	25
II.1.1.3 recuisson.....	26
II.1.1.4 L'émaillage.....	26
II.1.2. traitement à froid du verre.....	26
II.2 Les traitements superficiels.....	26
II.2.1 Les traitements à froid.....	26
II.2.1.1 Les traitements dépolissants.....	27
II.2.1.2 Les traitements réfléchissants.....	27
II.2.1.3 Les traitements anti-réfléchissants.....	28
II.2.1.4 traitements semi-réfléchissants.....	28
II.2.2 Les traitements à chaud.....	28
II.2.2.1 Trempe chimique.....	29
a. Désalcalinisation.....	29
b. Echange ionique.....	30
b.1 Sels fondus.....	30
b.2 Par Pâte.....	30
b.3 Revêtement.....	30
b.3.1 Revêtement organique « Cold end »....	30
b.3.2 Revêtement inorganique « Hot end »...	30
II.2.2.2 Cimentation.....	31
II.3. Le transfert de matière par diffusion.....	31
II.3.1 Les lois de FICK.....	31
II.3.2 Les conditions initiales et aux limites.....	32

**III.. Recherche bibliographique..... 34**

**B. Partie Expérimentale**

**I. Mode opératoire..... 40**

**II. Analyse des échantillons traités..... 43**

II.1 observations visuelle..... 43

**III. TESTS MECANIQUES..... 44**

III.1 Principe..... 44

III.2 Résultats expérimentaux et discussion..... 44

**IV. TESTS CHIMIQUES..... 52**

IV.1 Attaque acide..... 52

IV.1.1 Principe..... 52

IV.1.2 Résultats obtenus.....	52
IV.2 Attaque basique.....	54
IV.2.1 Principe.....	54
IV.2.2 Résultats et discussion.....	54
<b>V. TESTS OPTIQUES.....</b>	<b>56</b>
V.1 Conditions opératoires.....	56
V.2 Résultats et interprétation.....	57
V.3 Influence des paramètres.....	57
<b>VI.6 ETUDE DE LA DIFFUSION.....</b>	<b>62</b>
VI.1 Structure de la couche de diffusion.....	62
VI.1.1 Principe de l'analyse.....	62
VI.1.2 Résultats obtenus.....	62
VI.2 Profils de diffusion.....	65
VI.2.1 Principe.....	66
VI.2.2 Spectromètre d'absorption atomique.....	66
<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>

## **Bibliographie**

## **Annexes**



## INTRODUCTION

Le verre est la plus vieille matière synthétique de l'humanité. La technique du verre est apparue probablement au Proche-Orient (Égypte et Mésopotamie) autour du III<sup>e</sup> millénaire av. J.-C. Les objets en verre les plus anciens sont généralement des perles ou des amulettes, les véritables récipients creux en verre n'apparaissant pas avant 1500 av. J.-C. environ. Des artisans d'Asie auraient établi l'industrie verrière en Égypte, où les premières pièces dateraient du règne de Toutmôsis III (1504-1450 av. J.-C.).

La majorité des verres de l'époque préromaine étaient réalisés à partir d'un mélange d'argile et de fumier attaché à une baguette en métal, puis plongé dans un creuset de verre fondu ou enroulé avec des fils de verre.

L'invention de la canne à souffler, a bouleversé les techniques de façonnage en éliminant celles utilisant le noyau central.

Après l'invention des procédés d'étirage continu : particulièrement le procédé de coulée continu sur un bain d'étain (procédé « float »), le verre a conquis une place de choix dans les technologies modernes. De plus, l'amélioration de ses propriétés superficielles permet d'élargir davantage ses domaines d'applications.

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

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

# **Partie Théorique**



# I. GENERALITES SUR LE VERRE

## I.1 DEFINITION

C'est un solide fragile et généralement transparent, préparé par fusion d'un mélange complexe contenant de la silice. Il se trouve également à l'état naturel, sous forme d'obsidienne, de tectite, ou encore de fulgurites.

Des nombreuses définitions ont été proposées au cours des siècles suivant l'évolution de ce domaine. Un des pionniers de la recherche verrière TAMMANN, commence son livre « l'état vitreux » par la phrase :

*« les matériaux solides et non cristallisés à l'état vitreux »*

Cette définition est cependant trop générale car elle englobe par exemple le gel de silice .

*« le verre est un produit minéral obtenu par fusion et qui se solidifié sans cristalliser »*

Le sens du mot verre se trouve alors limité aux composés minéraux, ce qui sous cette forme générale est discutable.

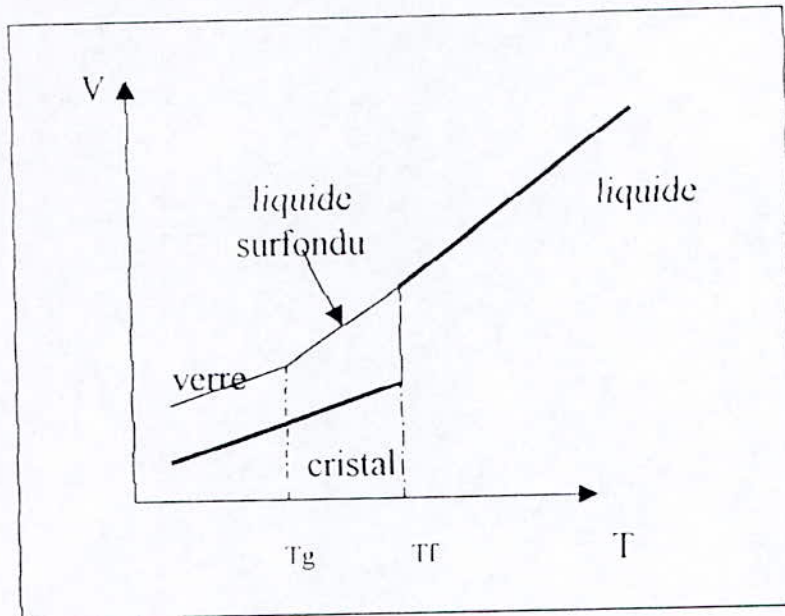
*« le verre est une solide non cristallin présente le phénomène de transition vitreuse » [23]*

Ce qui l'originalité du verre, c'est l'absence d'un 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.

De point de vue de précision le domaine dans lequel ces définitions doivent se placer, on peut dire :

*« d'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé » [31]*

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



**Figure I.1 :** La variation du volume en fonction de la  $T$  [30]

## 1.2 COMPOSITION

La composition des verres dépend des propriétés recherchées et du mode de fabrication. La quasi. totalité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes.

Des nombreux travaux concernant la structure vitreuse ont conduit à classer les oxydes susceptibles des former des verres en :

### 1.2.1 vitrifiants (formateurs)

Ce sont les oxydes principaux, formateurs de réseau, dont les plus importants sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$\text{SiO}_2$  diminue le coefficient de dilatation thermique et améliore donc la tenue au choc thermique, élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique[3]

### 1.2.2 les modificateurs



On distingue de grandes familles :

### I.2.2.1. *fondants*

Ils interviennent pour faciliter la fusion des vitrifiants et, en s'insérant dans le réseau, ils le modifient, d'où leur nom de modificateurs ; ce sont :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ .  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  abaissent la température de fusion du verre.

### I.2.2.2. *stabilisants*

Comme les fondants, ils sont modificateurs, mais ont une action marquée sur les propriétés du verre telles que la résistance chimique, l'indice de réfraction, les propriétés diélectriques ; ce sont :  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ .

On peut supprimer la solubilité des verres d'oxydes en ajoutant  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ou  $\text{BaO}$ .

### I.2.3. *constituants secondaires*

Ils proviennent quelquefois d'impuretés des matières principales ou sont ajoutés en petites quantités, soit comme *affinants* ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , chlorures, fluorures), soit comme *opacifiants*, soit comme *colorants*. [4]

$\text{As}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , utilisés pour améliorer par compensation le résidu de coloration par les traces de fer.

## II.3. STRUCTURE DU VERRE

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

Si l'on part du fait que les liquides possèdent une structure désordonnée, il doit en être de même du verre qui est un liquide figé. Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées à partir de là avec quelques modifications et extensions.

Après **GOLDSCHMIDT**, **ZACHARIASEN** (1932) constata que la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition était très faible, impliquant les mêmes systèmes de liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans le verre et dans le cristal, ainsi par exemple, le tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  dans les silicates. Tandis que dans le cristal ces tétraèdres sont ordonnés régulièrement, ils forment dans le verre un réseau désordonné.

A partir des considérations sur les types de composés pouvant former un tel réseau, ZACHARIASEN a posé les quatre conditions suivantes de formation des verres d'oxydes :

- La coordinence du cation doit être petite ;
- Un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations ;
- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir au commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs face ;

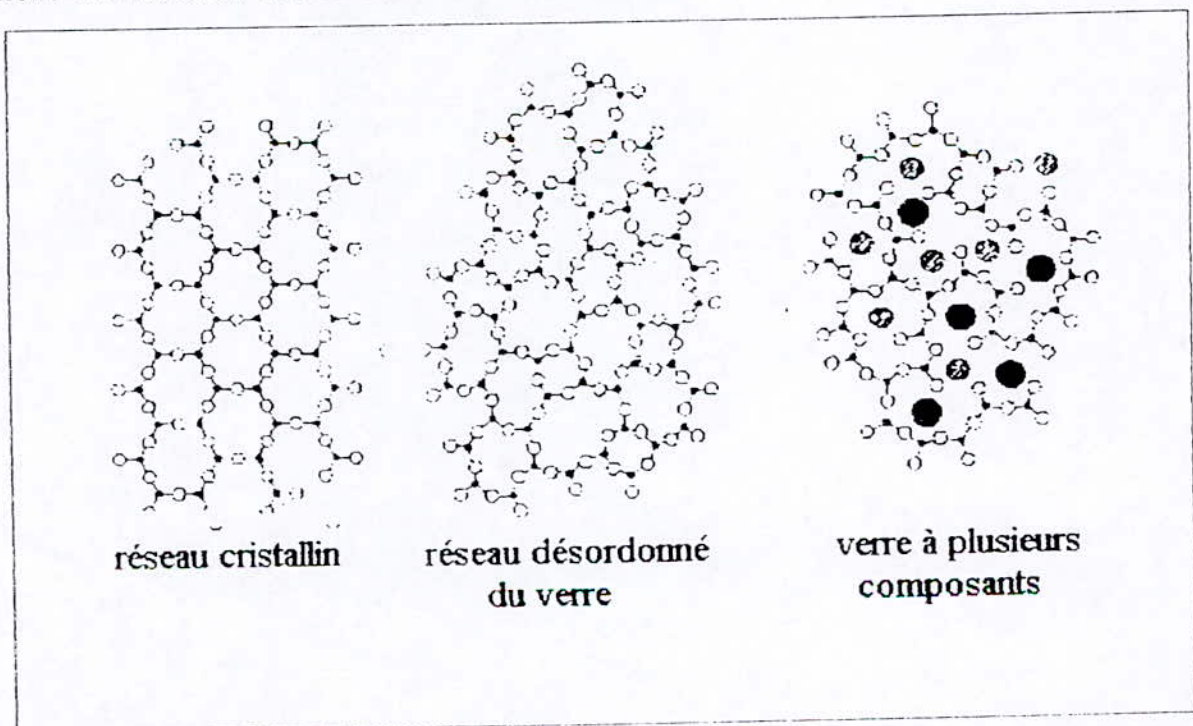
Trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

WARREN et son école (1938) ont vérifié cette présomption, en utilisant les rayons X

SMEKAL (1949) a modifié la théorie de ZACHARIASEN pour lui permettre de s'adapter aux verres organique ; il admet des liaisons interatomiques intermédiaires entre les liaisons homopolaires et hétéropolaires ou de VAN DER WAALS.

L'hypothèse de réseau parfaitement désordonné de ZACHARIASEN. WARREN, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs du réseau.

Ces derniers se placent au fur et a mesure dans des « trous » du réseau qui se forment au cours de la formation du réseau vitreux.





## I.4 FABRICATION DU VERRE

### I.4.1 fusion

Autrefois, la fusion ou fonte des matières premières était réalisée dans des pots en terre et des creusets (fabrication discontinue) qui ne sont plus employés aujourd'hui qu'en artisanat et pour la fabrication de petites quantités de verre, comme en optique.

Dans les verreries modernes, la plus grande partie du verre est fondue dans de grands fours à bassin (fabrication continue), qui peuvent contenir plus de 1 000 t de verre et permettre une production journalière dépassant 500 t. Ces fours sont chauffés au gaz, au mazout ou à l'électricité. Les matières premières en mélange adéquat sont portées à l'état de fusion, entre 1 300 et 1 500°C. Au cours de cette étape, se déroulent diverses transformations complexes :

Déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , formation locale des silicates et enfin formation du verre par dissolution du sable restant.

Toutes les matières premières (mélange vitrifiable) sont concassées de manière à obtenir une granulométrie fine, comprise entre 0,1 et 0,6 mm. On ajoute généralement au mélange des déchets de verre, appelés calcin ou groisil, afin d'accélérer le processus de fusion.

### I.4.2 Affinage

De nombreuses réactions chimiques se produisent au cours du chauffage. Des gaz se libèrent dans le verre fondu et, comme la viscosité de celui-ci est très élevée, il se forme des bulles qui n'atteignent pas la surface du bain de verre.

Les gaz, provenant de l'air ambiant, et produits lors des réactions chimiques ne sont donc pas éliminés du verre, ce qui affecte sa qualité et ses propriétés physico-chimiques. Afin de remédier à ce problème, la température du verre est augmentée vers le milieu de la cuve de fusion afin de diminuer sa viscosité.

On introduit dans ce bain «surchauffé» des *agents d'affinage*, essentiellement des nitrates, des sulfates et des oxydes .. qui se décomposent à haute température en libérant des gaz.

Ces derniers forment des bulles plus grosses, qui atteignent plus facilement la surface du bain en entraînant avec elles les bulles plus petites.



### 1.4.3. l'açonnage

Après la fusion et l'affinage, le verre est refroidi à une extrémité de la cuve. On ajuste ainsi la viscosité du matériau, qui peut alors être mis en forme (généralement entre 800 et 1 200°C).

Il existe différents modes de façonnage : le soufflé, le pressé-soufflé, l'étirage ou encore le laminage. Tous ces procédés, utilisés depuis des siècles, ont été améliorés pour produire du verre à usage industriel. Ainsi, on peut utiliser des machines de soufflage entièrement automatisées.

Le verre peut être peint ou verni, être rendu opaque ou être poli en projetant des abrasifs (du sable par exemple) ou en utilisant une meule ou des acides. Il est possible de déposer sur le verre un revêtement superficiel comme un traitement antireflet ou semi.réfléchissant. Les techniques industrielles utilisées pour la fabrication de produits en verre sont variées et dépendent généralement du type de produit ainsi que du type de verre.

#### 1.4.3.1 *Verres plats*

a). **laminage** : le verre s'écoulant du four sur un déversoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu, et qui se dirige vers un tunnel de recuisons pour relâcher les tensions internes qui empêchent le découpage.

La feuille brute n'est parfaitement plane, ni transparente, elle 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 consiste à aplanir la surface du verre brut en l'usant par frottement d'un plateau en fonte avec interposition du sable et d'eau.

Le polissage consiste à parachever le travail à l'aide d'un frottoir en fonte alimenté par une suspension d'oxyde de fer.

b). **étirage** : l'étirage de la feuille, profitant des phénomènes de tension superficielle, est le moyen le plus direct et le plus simple pour obtenir une feuille de verre transparente à face naturellement polie

Et, pour que l'étirage soit continu sans rupture, on fige les bords de la feuille naissante qui constituent un cadre rigide stabilisant la largeur de la feuille.

Il existe quatre (4) procédés pour réaliser l'étirage :



- ◆ **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 le bulbe, on amorce l'étirage en mettant une barre métallique en contact avec la fente ; la feuille sortant 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. recuisson

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

- ◆ **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

- ◆ **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 étiré est pliée à angle droit, à un 1m d'environ au dessus de la surface du bain, sur un rouleau en alliage chrome . nickel poli.

Le procédé nécessite un profondeur du bain très faible : on peut généralement installer que deux (2) sur un four.

La vitesse d'étirage du verre simple est de 140 m/h pour un verre de 3.6m 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 est celles de la rigoureuse planéité de la glace.

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 de procédé.

La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface 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.

Figure I.3 : Procédé de fabrication de la glace par laminage[30]

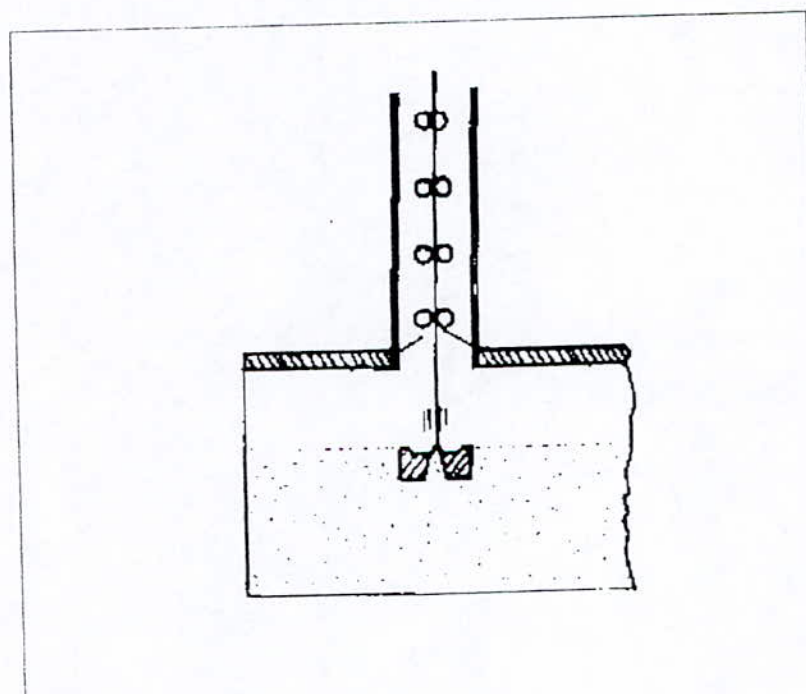
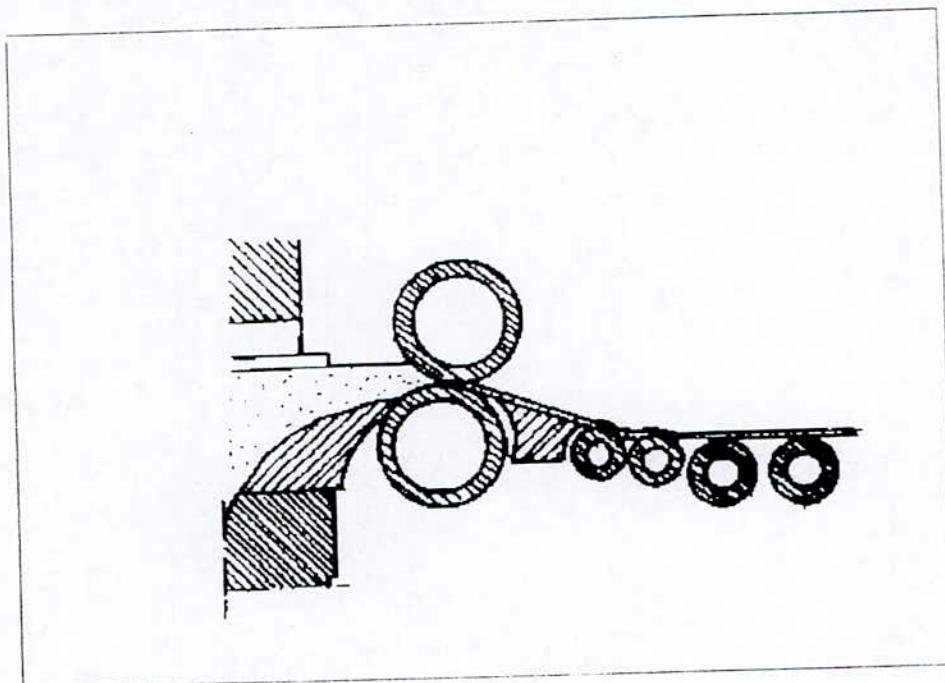


Figure I.4 : procédé Fourcault de fabrication du verre [30]



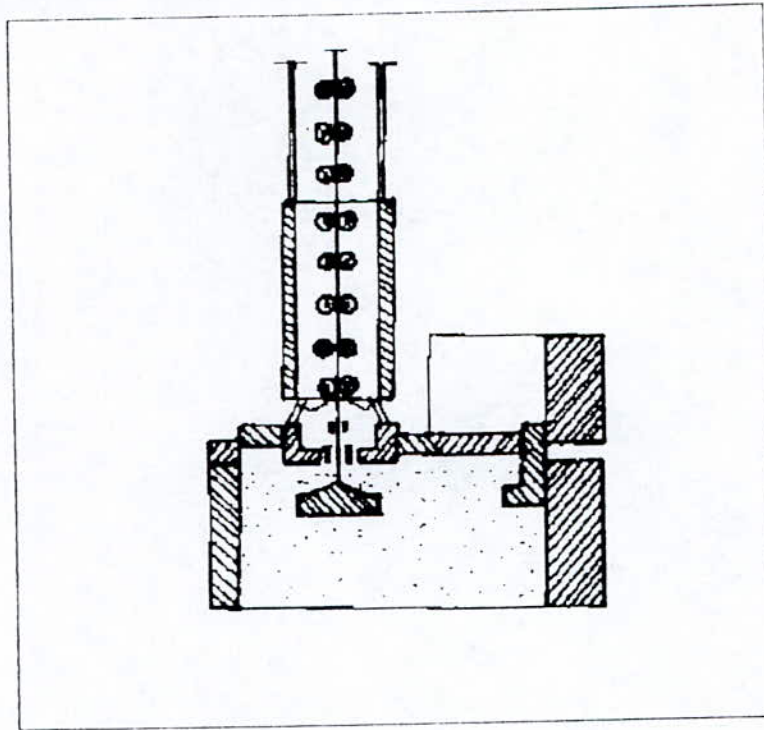


Figure1.5: procédé *Pittsburgh* de fabrication du verre [30]

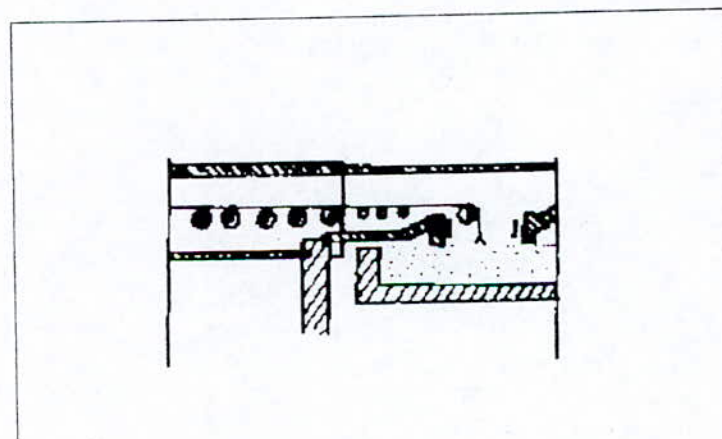


Figure1.6 : procédé *Libbey.Owens* de fabrication du verre [30]

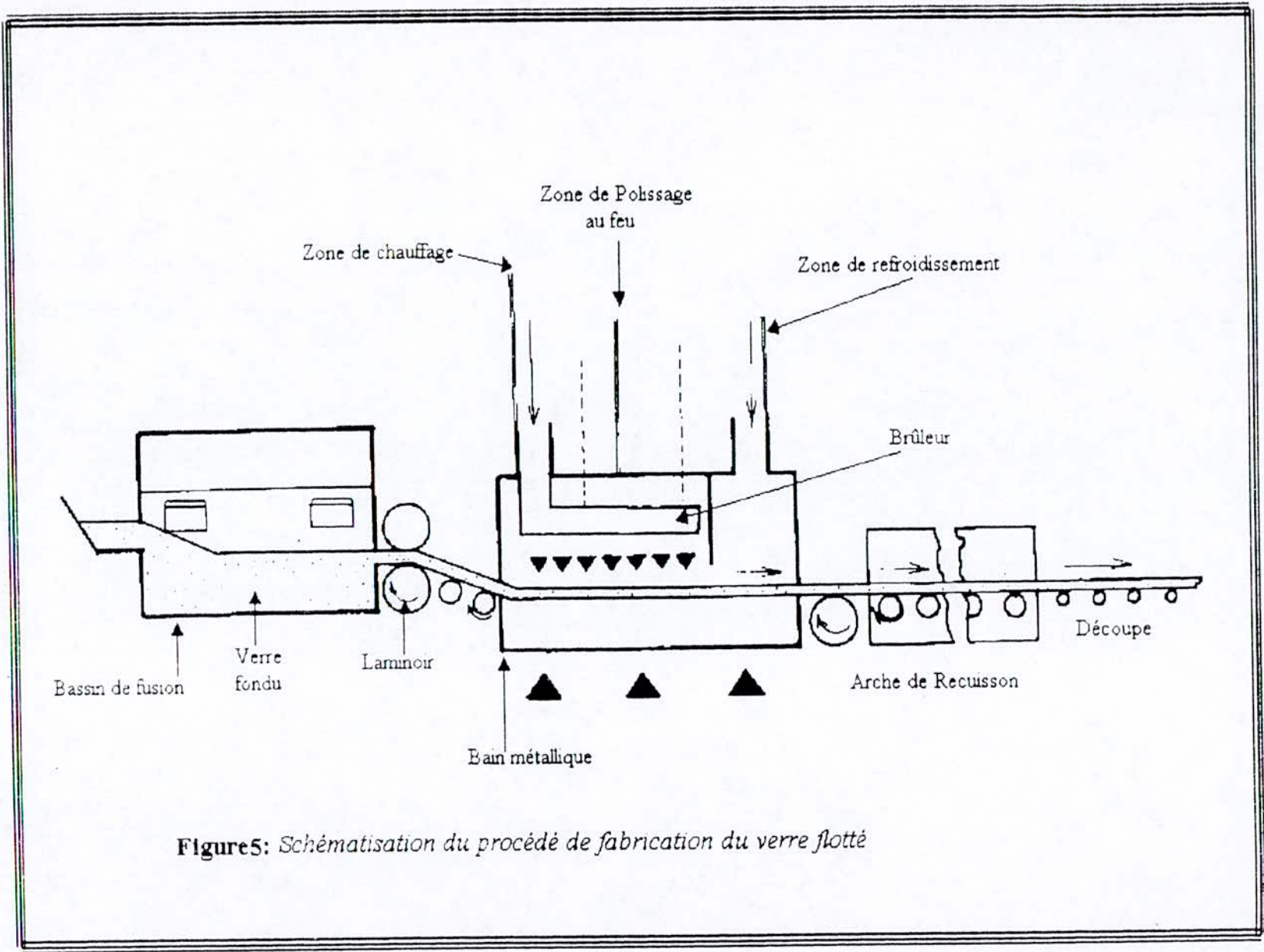


Figure5: Schématisation du procédé de fabrication du verre flotté



L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme, par exemple, voisine de 6.5 mm quelque soit la largeur de la bande. Le ruban de verre quitte le bain dans un tunnel de recuisson.

L'avantage principal de ce procédé est l'obtention :

- une qualité optique élevée.
- Une planéité proche de celle de la glace sans nécessiter un polissage [5].

#### 1.4.3.2 *Verres creux*

Les verres creux sont utilisés pour fabriquer les bouteilles, les bocaux, les flacons, les tubes, les ampoules, les briques et les pavés. Le verre fondu est acheminé par un canal en matériau réfractaire jusqu'à la souffleuse, dans laquelle il est réparti par des distributeurs volumétriques. La composition du verre est différente suivant le produit fabriqué.

#### 1.4.3.3 *Fibres de verre*

On peut obtenir des fibres de verre qui peuvent être tissées ou feutrées, comme les fibres textiles. Pour cela, on étire le verre fondu jusqu'à ce qu'il présente un diamètre compris entre 0,5 et 15  $\mu\text{m}$  (15 millièmes de mètre). Il est possible de fabriquer des fils longs, continus et multifilaires aussi bien que des fibres courtes de 25 à 30 cm de long. Les fibres de verre seules, ou associées à des résines, forment d'excellents isolants électriques.

On obtient les fibres de verre selon deux procédés :

- On peut effectuer un étirage mécanique à grande vitesse, la vitesse déterminant le diamètre des fibres qui est compris entre 1 et 8  $\mu\text{m}$ .
- soit par étirage du verre par entraînement de filets fluides de verre par des jets d'air ou de vapeur. On obtient par ce procédé des fibres discontinues, minces et de longueur variable. Elles sont utilisées pour fabriquer des panneaux, de la laine et des cordons (essentiellement pour l'isolation thermique et acoustique).

#### 1.4.3.4 *Verres techniques*

Ils comprennent surtout les verres d'optique et ceux qui présentent des caractéristiques mécaniques ou électriques spécifiques.



- a) **Verres d'optique** : Les verres d'optique sont utilisés dans la plupart des lentilles des lunettes, microscopes, télescopes, appareils photographiques, etc. . Leur fabrication est délicate et minutieuse. Les matières premières doivent être extrêmement pures.

De nos jours, on fabrique les verres d'optique dans des réservoirs verticaux doublés de platine (afin d'éliminer tout risque de contamination par les parois), munis d'agitateurs et chauffés électriquement. Ce procédé permet d'obtenir de plus grandes quantités de verres d'optique, à un moindre prix de revient et de qualité supérieure au verre produit par l'ancienne méthode d'homogénéisation.

- b) **Verre de silice** : Le verre de silice pure — ou verre de quartz — est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un excellent diélectrique et il est en général transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est toutefois élevée (1 710°C) et à l'état liquide sa viscosité est très élevée, ce qui rend son travail et sa fabrication difficiles.

Il s'obtient par fusion du quartz à très haute température (au-dessus de 2 000°C).

- c) **Verre à base de plomb** : Le verre de table fin, appelé cristal, est un verre à base d'oxyde de plomb (de 18 à 30 p. 100 du mélange). Il est brillant, très limpide et possède un indice de réfraction de la lumière très élevé. C'est pourquoi on l'emploie pour fabriquer des lentilles et des prismes, ainsi que des bijoux. Les verres à base de plomb entrent également dans la composition des écrans protecteurs portés par le personnel travaillant sur les installations nucléaires.

- d) **Verres photochromiques** : Les verres photochromiques sont photosensibles : ils foncent en présence de lumière et retrouvent leur couleur d'origine à l'abri de la lumière. Il existe deux types de verre photochromique. Certains comprennent, dans leur masse vitreuse, de minuscules grains de chlorure ou de bromure d'argent uniformément répartis.

D'autres verres photochromiques sont constitués de deux feuilles de verre, entre lesquelles est intercalé un matériau comprenant des particules organiques photochromiques. Ce type de verre a une durée de vie limitée, et s'emploie essentiellement en électronique (flash d'appareil photo).



e) **Vitrocéramiques** : Les vitrocéramiques sont constituées de cristaux de dimension généralement inférieure au micromètre, qui se forment localement et uniformément lorsqu'ils sont soumis à de très hautes températures. La constitution de ces microcristaux, qui sont dispersés dans la masse vitreuse, est due à l'introduction dans le verre de substances comme le silicate de lithium, l'oxyde de titane ou de zirconium, qui favorisent la cristallisation partielle de la phase vitreuse.

Les vitrocéramiques sont utilisées dans la fabrication d'ustensiles de cuisine et de plaques de cuisson. Elles entrent également dans la composition des têtes de fusée et des navettes spatiales.

f) **Verre mousse** : Le verre mousse, utilisé dans des flotteurs ou comme isolant, est obtenu en ajoutant un agent moussant au verre finement dépoli et en chauffant le mélange jusqu'au point de fusion. À cette température, l'agent moussant libère un gaz produisant une multitude de petites bulles à l'intérieur du verre. Il présente ainsi une faible densité.

g) **Fibres optiques** : à partir des années 1950, les fibres optiques furent largement employées dans le domaine de la recherche scientifique, médicale et industrielle. Ces fibres de verre à haut indice de réfraction, placées parallèlement les unes aux autres et séparées par de minces couches de verre de faible indice de réfraction, peuvent transmettre des signaux électromagnétiques (dont la lumière) avec des pertes presque nulles et avec des débits très élevés. Les fibres optiques sont maintenant utilisées dans le domaine des télécommunications, et promises à un grand avenir.

h) **verres fluor** : Les verres au fluor contiennent une quantité variable de fluor, selon leurs applications. Par exemple, le verre laser contient des fluorophosphates. Il émet un rayon laser lorsqu'il reçoit de la lumière ordinaire (pompage optique). Il existe également un verre laser à base de néodyme, qui émet un rayon laser impulsionnel. On l'emploie en télémétrie militaire, ainsi que dans les études de plasmas et de fusion nucléaire.

Les verres de fluorures contiennent des fluorures d'aluminium ou de zirconium. On les utilise comme verres d'optique pour leur bonne transmission dans l'infrarouge. Ils entrent également dans la composition de certaines fenêtres pour laser.

## 1.5 PROPRIETES DU VERRE

### 1.5.1 *Viscosité*

La viscosité n'est pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et de formage du verre, mais elle dépend aussi étroitement de la nature du verre fondu.

La viscosité est un effet inverse que la température ; si la température augmente la viscosité diminue

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

A, B et  $T_0$  sont des constantes à déterminer

On appelle cette équation, l'équation de Vogel-Fulcher -Tammann

- Pour un verre sodocalcique

$$\text{Log } \eta = -1.56151 + \frac{4289.18}{T - 250.737} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

- Pour le verre d'Iéna 16<sup>II</sup> (utilisé pour les thermomètres )

$$\text{Log } \eta = -1.386 + \frac{3830.3}{T - 288.8}$$

### 1.5.2 *Dilatation thermique*

Lors de la fusion du verre, la viscosité est une des propriétés déterminantes. Dans le processus de fabrication, le refroidissement s'ajoute à la fusion et au formage. C'est à l'occasion de ce refroidissement qu'une autre propriété devient importante, la dilatation thermique.

Chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique, lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules.

Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non harmonique) voient leur distance augmenter à cause de ce processus et cela signifie que, lorsque la température s'élève, il se produit une dilatation.



Les liquides ont un coefficient de dilatation plus grand que les solides (la température des liaisons rigide).

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  ou par le coefficient de dilatation cubique  $\beta$

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} * \frac{\Delta l}{\Delta T}$$

$l_0$  : longueur spécifique du verre.

ou :

$$\beta_{\Delta T} = \frac{1}{V_0} * \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

$\alpha_{20/100}$	$\alpha_{20/200}$	$\alpha_{20/300}$	$\alpha_{20/400}$	$\alpha_{20/500}$
$8.9 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$9.35 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$9.35 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 2** : Coefficient de dilatation ( $K^{-1}$ ) pour un verre : 15Na<sub>2</sub>O, 10CaO et 75SiO<sub>2</sub>

### 1.5.3 Masse volumique

Bien que la masse volumique du verre n'ait pas une grande importance pratique pour les applications, mais, on a besoin de cette valeur pour calculer d'autres propriétés.

La masse volumique est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_x = \rho_l - 0.0071 * (T_x - T_l)$$

$\rho_l$  : masse volumique du verre étalon

$T_l$  : température mesurée pour le verre étalon

$T_x$  : température mesurée pour le verre cherché.

$$\frac{I}{\rho} = \frac{I}{100} * \sum \frac{p_i}{\rho_i}$$

$p_i$  : représente les fractions de chaque constituant en pourcentage massique  
 $\rho_i$  : sa masse volumique.

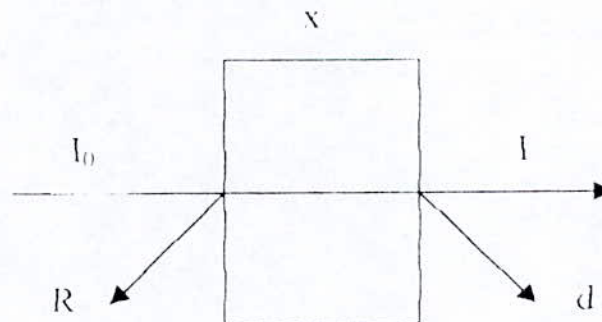
#### 1.5.4 Propriétés optiques

##### 1.5.4.1 *Indice de réfraction*

Si un rayon lumineux passe de l'air, où sa vitesse est très voisine de la vitesse maximum  $C_0$ , dans un verre, sa vitesse de propagation se trouve réduite à  $C$ , à la suite des interactions qui s'effectuent entre les rayonnement lumineux et les ions qui composent le verre. Pour une incidence verticale de la lumière, la trajectoire du rayon lumineux n'est pas modifiée. Mais, si l'incidence est oblique, il y a brisure du rayon lumineux au moment où il entre dans le verre. La Loi de Descartes peut être décrite par la loi de réfraction.

$$\sin i = n \sin r$$

$i, r$  : étant respectivement les angles d'incident et de réfraction.  
 $n$  : indice de réfraction.



$x$  : épaisseur  
 $I_0$  : Intensité Incidente  
 $I$  : Intensité transmise

$R$  : réflexion  
 $D$  : Diffusion  
 $d$  : Diffraction



Les verres courants possèdent un indice de réfraction de l'ordre de  $n = 1.5$ .  
On peut calculer le « pouvoir réfléchissant »  $R$  par :

$$R = \left[ \frac{n-1}{n+1} \right]^2$$

#### 1.5.4.2 *Transmission*

On peut considérer en général la transmission de la lumière comme la propriété du verre la plus connue.

L'intensité  $I_0$  d'un rayon lumineux pénétrant dans un verre subit une diminution suivant la loi de BEER – LAMBERT :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon * c * x}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * x$$

$x$  : épaisseur de verre en cm

$c$  : concentration de constituant en mole/  $dm^3$

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire décimal en  $dm^3 / mole * c$

On appelle le rapport  $I / I_0$  *transmission*  $T$ , donnée plus souvent en pourcentage :

$$\log \frac{1}{T} = \varepsilon * c * x$$

### 1.5.5 *Les propriétés mécaniques*

#### 1.5.5.1 *Propriétés élastiques*

Un corps solide subit une déformation sous l'action d'une force de déformation. Si cette déformation disparaît par suppression de la force ; le corps est appelé *élastique ou fragile*.

La loi de HOOKE exprime que la déformation  $D$  est proportionnelle à la contrainte  $\sigma$  appliquée

$$\sigma = M * D$$

$M$  : module ( $M=E$  : module d'allongement [élasticité] ).

Pour les verres de silice, on peut de ce fait s'attendre à un module d'élasticité élevé.

#### 1.5.5.2 *Résistance mécanique*

La résistance à la fracture est très important de l'utilisation du verre. Depuis longtemps, on essaie de mieux comprendre les raisons de sa fragilité proverbiale afin de pouvoir produire de verres plus solide.

La résistance mécanique d'un verre est déterminée par les forces de liaison entre les différent constituants. Pour calculer la résistance mécanique théorique en utilisent la formule suivante :

$$\sigma^* = \sqrt{4 E \sigma / \pi l}$$

$\sigma$  : Tension superficielle.

$L$  : Longueur de fissure  $\cong$  la distance inter moléculaire.

$E$  : Coefficient d'élasticité.

$\sigma = 1,06 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  pour un verre de borosilicate de sodium.

$\sigma = 2,46 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  pour un verre de silice.



### 1.5.6 Propriétés électriques

- **Conductivité électrique** : Un corps est électriquement conducteur si les électrons ou les ions libres à l'intérieur de ce corps permettent le transport de courant. Cette propriété est caractérisé par la conductivité électrique.

Au point de vue de leur structure, les verres sont formés d'un réseau dans lequel s'insèrent les cations modificateurs. Puisque ceux-ci, avant tous les ions

alcalins, sont liés dans le réseau surtout de façon ionique. Il ont une certaine mobilité, si bien que les verres possèdent une faible conductivité électrique.

L'atmosphère ( humidité ) à une influence sur la conductivité

pour un verre de Faurcault :

$$\chi = 3 \cdot 10^{13} \text{ S/cm} \quad \text{pour } 0\% \text{ d'humidité.}$$

$$\chi = 4 \cdot 10^9 \text{ S/cm} \quad \text{pour } 98\% \text{ d'humidité.}$$

Un verre sodocalcique courant a, à 200 C°, une valeur de  $T_{\chi 100}$  de 150 (  $T_{\chi 100}$  : la température pour laquelle la conductivité électrique est de  $\chi = 100 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm.}$  )

### 1.5.7 Tension superficielle

La tension superficielle des verres joue un rôle important de la fusion du verre et au cours des étapes de la fabrication.

Pour le verre de silice, la tension superficielle est de l'ordre de  $280 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} = 280 \text{ dyn/cm}$  à 120 C°. Elle est égale à  $80 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  à 900 C° pour le verre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.5.8 Propriété thermique

Lors de la fabrication du verre, le processus met en jeu des températures très élevées, si bien que les propriétés thermiques jouent un rôle important.

#### 1.5.8.1 Chaleur massique

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_2}^{T_1} c_p dT = \frac{\Delta H_{T_1}^{T_2}}{\Delta T}$$

Composition ( mol % )			$C_p$ (j/g. K)	$C_p$ (j/mole. K)
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		
75	25	.	0,87	52,7
75	.	25	0,79	54,2

**Tableau 3 :** Chaleur massique pour deux types de verre

### 1.5.8.2 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur dans les verres peut avoir lieu par conduction et par rayonnement.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx}$$

PbO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\lambda$
20	65	15	.	0,888
20	65	.	15	0,810

**Tableau 4 :** présente la Conductivité thermique



CHAPITRE II :

TRAITEMENT DU VERRE

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

## II.1. TRAITEMENT THERMIQUE

### II.1.1. traitement à chaud

Dans l'opération de façonnage (laminage, étirage..) il se produit dans le verre d'important gradient de températures générateurs des tensions internes qui le rendent fragile. [6]

Pour éliminer les conséquences de cette fragilité, on peut traiter le verre thermiquement soit par la trempe, soit par le recuit.

#### II.1.1.1 *trempe thermique*

On applique au verre, par un traitement thermique spécial, un état de tension au cours duquel ses surfaces sont mises en tension sous pression, tandis que les couches intérieures sont soumises à des efforts de traction. Le verre devient ainsi beaucoup plus résistant mécaniquement, car dans les efforts de flexion les tensions des couches superficielles doivent d'abord être compensées par les efforts de traction.

En raison des surtensions dans lesquelles se trouvent ces verres, ils se brisent, lors du dépassement de la charge admissible, en une multitude de petits fragments. A côté de ces verres de sécurité en une seule lame, on fabrique des verres compound triplex.

L'état de tension est obtenu par chauffage du verre et trempage par soufflage à l'air froid, les verres sous tension ne peuvent plus être coupés ou travaillés ni meulés, ils doivent recevoir leur forme avant le traitement thermique, on utilise surtout des glaces pour les verres de sécurité en une seule feuille. [27]

#### II.1.1.2 *Assemblage par soudure verre sur verre*

Il est possible d'assembler deux objets en verre par soudure autogène, selon des techniques propres au matériau. Dès que les objets atteignent une certaine dimension, en raison de la faible diffusibilité du verre et de médiocre résistance, à l'état recuit, aux contraintes d'origines thermique, il est nécessaire de réchauffer l'ensemble de deux objets à assembler à une température proche de celle où le verre se ramollit, puis d'amener progressivement et presque simultanément, à la température voulue.



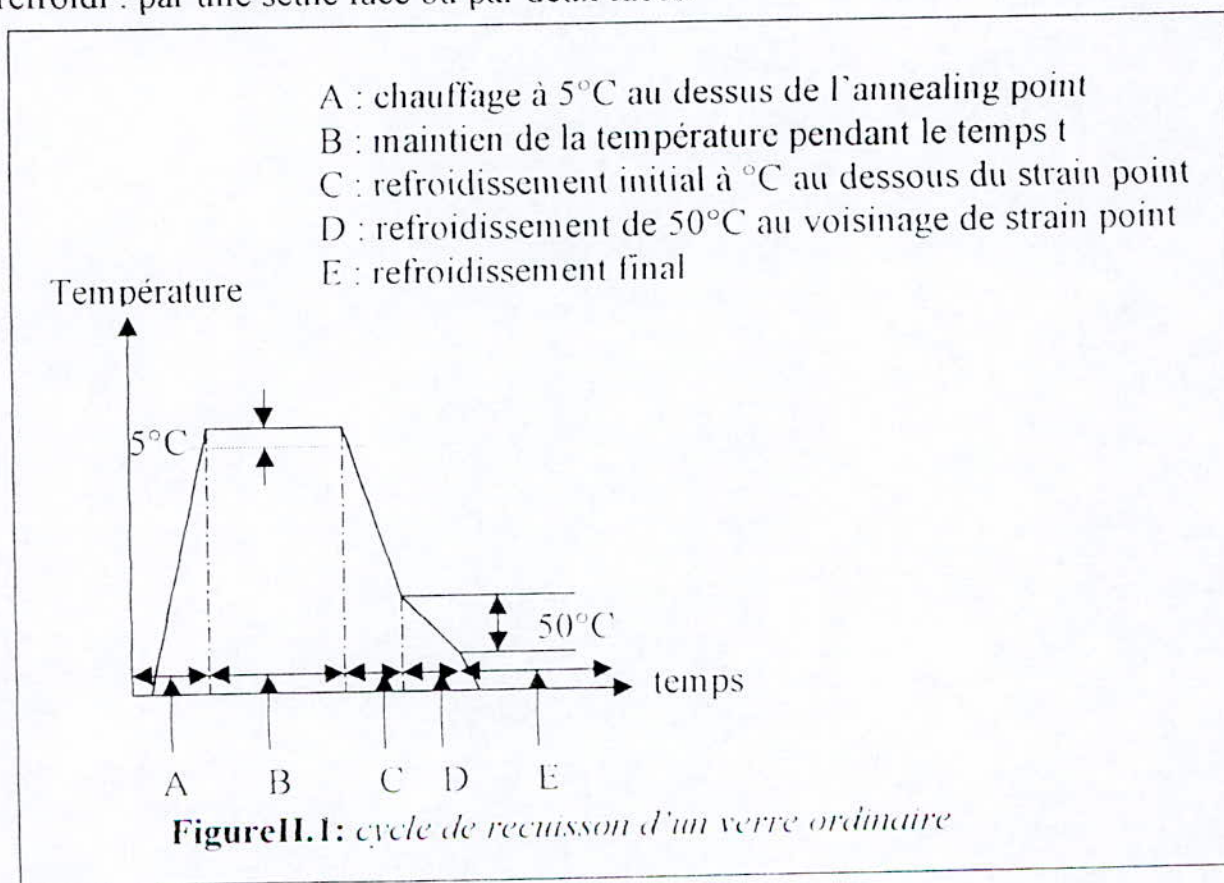
Cette opération doit être suivie d'une recuisson

### II.1.1.3 recuisson

C'est l'opération qui, la plupart du temps, suit immédiatement la fabrication. Elle consiste à faire subir au verre un cycle thermique soigneusement contrôlé dans le but de faire disparaître les contraintes qui sont apparues lors de la fabrication alors que le verre était chaud :

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 de tensions, il est refroidi ensuite progressivement pour éviter qu'un nouveau gradient de température ne fasse réapparaître de nouvelles tensions .

Les conditions de température et de temps dépendent des caractéristiques thermoplastiques du verre, de l'épaisseur de l'objet et de la manière dont le verre est refroidi : par une seule face ou par deux faces.



#### II.1.1.4 *L'émaillage*

Nombreux sont les produits décorés par ce procédé. Nous citerons parmi les plus importants : « *l'Émalit* »

#### II.1.2. *traitement à froid du verre*

Dans certains de ces traitements dits « à froid », il y a néanmoins élévation de la température du verre, mais en aucun cas on n'atteindra la température de déformation.

##### II.1.2.1 *Assemblage*

Cette technique est appliquée en particulier à la fabrication des vitrages composés, pour ce but, il existe plusieurs procédés :

- par soudure avec intermédiaire.
- Par collage en bordure.
- Par collage sur toute la surface.

## II.2 LES TRAITEMENTS SUPERFICIELS

### II.2.1 *Les traitements à froid*

#### II.2.1.1 *Les traitements dépolissants*

- a) **Matage du verre** : ce procédé 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.

Des caches permettent d'appliquer des dessins sur le verre. Le sable de quartz donne des bons résultats avec une granulométrie de 0,1 à 0,2 mm et une pression de soufflage de 0,5 à 1,5 atm.

- b) **le givrage** (*l'écaillage*) : si l'on applique sur une vitre traitée au jet de sable une couche moyennement mince de colle que l'on sèche à fond dans un séchoir, la couche de colle se déchire et arrache des particules de verre de la surface, créant ainsi une structure granuleuse qui rappelle la cristallisation de givre sur les fenêtres en hiver.



- c) **le gravure** : il est obtenu en attaquant la surface, soit par des vapeurs d'acide fluorhydrique, soit par des fluorures, suivant que l'on veut une surface brillante ou mate, la partie qui doit rester non attaquée est protégée au moyen d'un dépôt généralement à base de cire.

### II.2.1.2 Les traitements réfléchissants :

- a) **La miroiterie** : On entend par miroir une surface de verre sur laquelle on a appliquée une mince couche d'argent. Avant l'application de cette couche, la surface du verre doit être soigneusement nettoyée à l'acide chlorhydrique dilué, à la potasse ou à l'alcool, elle est ensuite passée à la craie de Vienne, lavée à l'eau distillée et traitée au chlorure stanneux.

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 minimale qui se déposent en couche cohérente 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.

- b) **Métallisation sous vide** : cette technique 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 de millionième de millimètre de mercure.

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

Les couches réfléchissantes sont souvent protégées par un vernis. Il est possible de réaliser, pour des applications de haute précision, des miroirs dits « face avant », généralement aluminés, sur lesquels la lumière est directement réfléchi par la couche métallique sans avoir à traverser l'épaisseur du verre.

### II.2.1.3 Les traitements anti-réfléchissants

Les verres dits transparent réfléchissent néanmoins quelque 8% de la lumière qui les frappe ce qui, sous certain conditions d'éclairage, permet d'apercevoir sur une vitre l'image d'objets placés en arrière de l'observateur.



dans certains cas, il est apparu nécessaire de diminuer cette réflexion :

- Dans les vitrines : pour permettre de mieux apprécier les objets.
- Dans les appareils d'optique : pour en améliorer le rendement lumineux.

Pour ce faire, on recouvre le verre d'une matière dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre ceux de l'air et du verre. Souvent, plusieurs couches de matériaux différents sont superposées.

Les traitements correspondants sont obtenus soit par voie chimique, soit en plongeant les volumes successivement dans des solutions de sels de divers corps, soit par dépôt sous vide la couche de métal étant remplacée par une suite de couches des corps différents et d'épaisseurs appropriées.

#### II.2.1.4 *traitements semi-réfléchissants*

Les dépôts semi-refléchissants relèvent de mêmes techniques. Dans ce cas, on obtient ce que l'on appelle plus généralement « des filtres », c'est à dire des volumes capables de retransmettre qu'une partie de radiations de la lumière incidente.

- a) **Dépôt d'oxydes conducteurs** : les dépôts sont généralement effectués par voie chimique et ont pour but de permettre de faire circuler un courant électrique en surface de volume sur lesquels il sont déposés. On obtient ainsi de volume chauffants, dont la transparence est néanmoins conservée.
- b) **La métallisation par projection** : il est possible de déposer sur un volume un circuit conducteur en aluminium, affectant la forme généralement d'une grecque, au moyen d'un pistolet type Schoop. En connectant les extrémistes de ce circuit à une source de courant électrique, on provoque l'échauffement de la plaque de verre qui pour résister aux contraintes aux quelles elle est alors soumise, doit être trempée.

On réalise ainsi des réactions électriques et des chauffe-plats. [16]

#### II.2.2 *Les traitements à chaud*

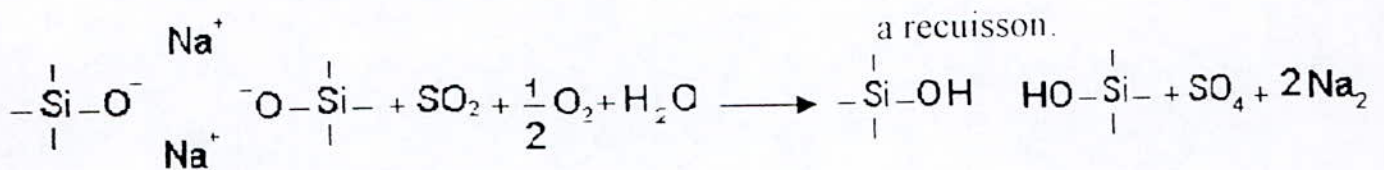
##### II.2.2.1 *Trempe chimique* :



Le but de la trempe chimique est quant à lui, de modifier le coefficient de dilatation thermique des couches superficielles et ce en agissant sur la nature chimique de la surface de verre. [30]

La trempe chimique conduit à des améliorations considérables de la résistance, différentes à celles obtenues dans la trempe thermique, notamment un renforcement chimique de la surface et une augmentation de la résistance mécanique. [27]

a) **Désalcalinisation** : est une méthode de traitement des verres, soit dans un atmosphère gazeuse de dioxyde de carbone ou de dioxyde ou trioxyde de soufre, soit dans une solution acide. Les couches sont alors appauvries en sodium et posséderont un coefficient de dilatation thermique plus faible. Elles seront donc mise en compression. [29]



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

b) **Echange ionique** : 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 œuvre par la première fois par **HOOD** et **STOOKEY** dans le cas d'échange sodium – lithium et par **UESTLER** pour l'échange sodium – potassium .

Deux variantes sont possibles:

- On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible, par exemple le  $\text{Na}^+$  ( $r = 0.98 \text{ \AA}$ ) est remplacé superficiellement par  $\text{Li}^+$  ( $r = 0.78 \text{ \AA}$ ) à partir d'un bain de sel fondant contenant  $\text{Li}^+$ . 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 [25].

On refroidissement il y a mise en compression des couches superficielles.

On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus élevé. Par exemple,  $\text{Na}^+$  est remplacé par  $\text{K}^+$  ( $r = 1.33 \text{ \AA}$ ), en effectuant l'échange dans un bain de nitrate de potassium fondu.

Les échanges ioniques peuvent être effectués par plusieurs méthodes :

➤ Sels fondus :

En immergeant la pièce de verre à tremper chimiquement dans un bain de sels fondus approprié, 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.

➤ Par Pâte :

Dans ce cas, l'échange ionique est réalisé à la surface du verre au contact de la pâte contenant les ions, c'est à dire l'existence d'un dépôt de concentration à la surface du verre.

La pâte est préparée par un mélange de produit ( Sel + Kaolin par exemple ).

➤ Revêtement :

Elle est basée sur l'utilisation des couches fines de revêtement sur la surface du verre à l'aide par exemple d'un pistolet. Il existe deux (2) types de revêtement suivant le type de produit utilisé :

❖ *Revêtement organique « Cold end »* :

Elle est appliquée dans le but de rendre lisse la surface du verre, généralement ce sont des surfaces rugueuses traitées déjà avec un revêtement inorganique.



On utilise par exemple : le cire, polyéthylène, acide oléique ... sous forme d'émulsion.

❖ *Revêtement inorganique « Hot end » :*

Le revêtement Hot end a connu un développement énorme vers les années soixante, l'idée de ce traitement de surface de verre par la vapeur de métal à été mise en œuvre dès 1940 quant le revêtement à été employé pour obtenir des objets décoratifs par le dépôt des couches d'oxyde sur la surface du verre[4].

Dans l'industrie, sont bien connu les procédés de revêtement Hot end, qui donnent aux verres une grande résistance thermique et mécanique, ainsi qu'une bonne conductivité thermique [26].

Dans ce genre de traitement, le revêtement oxydo – métallique joue un rôle important.

#### II.2.2.2 *Cémentation :*

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.

- 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 jaune ( à voir 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 obtenus par cémentation ont la propriété d'être inactinique [15].

### II.3. LE TRANSFERT DE MATIERE PAR DIFFUSION :

### II.3.1 Les lois de FICK :

Le processus de transfert par diffusion est décrit par les deux (2) lois de FICK :

La première loi est donnée par la formule suivante :

$$j = -D \frac{\delta c}{\delta x} \dots\dots\dots (1)$$

Ou

$j$  : le flux de diffusion de l'espèce diffusante exprimé par quantité transportée par unité de temps et par unité de seconde.

$D$  : le coefficient de diffusion.

$X$  : l'épaisseur.

$C$  : la concentration.

La concentration varie en fonction du temps, donc on peut écrire :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta (-j)}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left[ D \frac{\delta c}{\delta x} \right]$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \dots\dots\dots (2)$$

C'est la seconde loi de FICK.

La résolution de l'équation (1) et (2) donne la distribution de l'espèce diffusante avec l'utilisation des conditions initiales et des conditions aux limites déterminées.



II.3.2. *Les conditions initiales et aux limites*

En maintenant constante la concentration  $C_0$  sur la face d'entrée, les conditions initiales deviennent :

$$\bullet C(x,t) = \begin{cases} C_0 & x \leq 0, t=0 \\ 0 & x > 0, t=0 \end{cases}$$

$$\bullet \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad t \longrightarrow \infty, x > 0$$

la solution est donnée par :

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

$$c(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

où :  $\operatorname{erfc}$  est « la fonction erreur complément »

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy$$

La quantité totale  $Q$  de la substance qui a diffusée dans le solide au bout d'un temps  $t$  est :

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Dans le cas où la concentration dépend de  $D$  on obtient pour un temps de diffusion  $t$  :

$$D(c) = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^{c_0} xdc$$

Avec la condition :

$$\int_0^{c_0} xdc = 0$$



CHAPITRE III:

RECHERCHE

BIBLIOGRAPHIQUE

Le traitement du verre par échange d'ion est connu depuis le moyen âge, les vitres des châteaux et des églises ont été colorés par la méthode de cémentation des le XI<sup>ème</sup> siècle ainsi que pour l'art et la bijouterie .

Cette technique -échange d'ion - a été le sujet de plusieurs recherches , car la coloration obtenue est seulement sur la surface et non plus dans la masse , ce qui veut dire : une méthode économique de point de vue quantité. Le problème se pose de point de vue : *méthode* , c'est-à-dire comment on réalise cette méthode avec des traitements ou de procédés non coûteux .

Actuellement , les chercheurs appliquent la méthode d'échange d'ions dans le but d'obtenir une coloration et une amélioration de certains propriétés telle que : les propriétés mécaniques , chimiques ...

**Frischat et -CO- [17]** ont proposé le mécanisme de diffusion par la méthode de cémentation et ont donné leurs étapes ; par exemple pour l'échange d'ion argent ( $\text{Ag}^+$ ) avec les ions ( $\text{Na}^+$ ) , le processus se déroule de la façon suivant :

- ◆ Diffusion des ions colorants vers la surface du verre.
- ◆ Réaction à l'interface.
- ◆ Interdiffusion des ions entre le sel fondu et le verre selon :



- ◆ Réduction des ions colorants jusqu'à l'état neutre par des ions des éléments de transitions.



- ◆ Migration des ions colorants dans la surface du verre.
- ◆ Formation des centres de colorations par agrégation et cristallisation des atomes métalliques jusqu'à des particules microscopiques [9].

D'autre côté, **Frischat [10]** a proposé une méthode de calculer le coefficient de diffusion en traçant de la microdureté de verre en fonction de la pénétration d'ion dans le verre , il a utilisé un sel fondu contenant d'argent , et un verre contenant de potassium . Au cours de cette expérience il a remarqué que la concentration de  $\text{K}^+$  peut être proportionnelle a la microdureté , en utilisant deux types de verre :  $\text{Na}_2\text{O-KO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$  . C'est l'effet Mixed - Alkali.



V. E. Peters et -CO-[18] ont étudié l'échange ionique à partir de  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{CuCl}$  sur un verre soda-alumino-silicate. Ils ont trouvé dans le cas d'une diffusion à partir des sels d'argent fondu, que le coefficient d'interdiffusion est fonction de la concentration et dont le maximum est situé aux valeurs moyennes de la fraction d'ions argent équivalents est attribué à un effet d'alcalin mixte.

Lors de la diffusion à partir de  $\text{CuCl}$  fondu, ils ont constaté des anomalies dans le comportement de diffusion, ce qui se traduit par une forte augmentation du coefficient d'interdiffusion jusqu'à ce qu'une concentration limite en cuivre soit atteinte dans le verre.

A.K. VARSHNEYA [25] a mis de son côté, le point sur quelques problèmes, où il a conclu suivant ces travaux :

1- le coefficient d'interdiffusion dans n'importe quelle composition du verre est peut être calculé approximativement à partir de la formule de NARNST-PLANK de même pour les coefficients de diffusion des ions échangés.

$$D(c) = (D_{N_i} D_k) / (D_{N_i} N_{N_i} + D_k N_k).$$

2- Le processus d'échange d'ion est effectué par les contraintes qui se produisent dans le verre. La compression est un obstacle cinétique de processus, la tension joue un rôle inverse.

3- Le profil des contraintes n'est pas uniforme au profil de concentration (une forte dépendance entre le coefficient de dilatation et la fraction molaire).

Sil'Vestrovich, Akimova et Mirkina [2] ont étudié les conditions technologiques et le mécanisme de coloration par diffusion des couches superficielles de différents verres plats dans une fonte de  $\text{CuCl}$  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.

Certains chercheurs ont étudié la coloration superficielle du verre par la 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 R. D. Wright [28] a étudié les méthodes d'obtention d'un verre coloré :

- La première est par la présence des ions des métaux de transition.



- La coloration peut être obtenue par la présence des combinaisons ioniques, par exemple la *chromophore ombrée* qui est un complexe de fer ferrique, sulfure et d'oxygène chargé.
- La présence de métaux en colloïde peut aussi produire la couleur.
- Finalement, il est possible de produire la couleur par l'irradiation par des rayons X ou rayons  $\delta$ .

Si un verre contient par exemple Mn et Fe comme impureté, on pourra avoir – sous l'effet de phénomène de solarisation –



Le verre prend alors une teinte violacée, du à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$ .

Les couleurs peuvent résulter de l'absorption de la lumière par interaction avec les électrons piégés dans les défaut du réseau. Ce qui est confirmé par **J.ZARZYCKI**[30].

**M. Meistring, G. H. Frischat et H. W. Hennicke**[17] ont étudié les phénomènes cinétiques accompagnant la coloration des verres par cémentation dans différents verres models et dans un verre industriel. Ils ont substitué les ions argent et cuivre aux ions alcalins du verre, les essais ont été effectués à partir des sels fondus et des pâtes, les profils d'échanges ioniques ont été établies à l'aide d'une microsonde électronique.

Dans le cas d'un échange d'ions argent-alcalins, on a pu déterminer pour les verres models un coefficient d'interdiffusion, pratiquement indépendant de la concentration lorsque on utilise  $\text{AgCl}$  fondu, par contre à la présence de  $\text{AgNO}_3$  fondu, les verres d'alcalin mixtes ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ) ont fourni des coefficients d'interdiffusion dépendant de la concentration.

Ils ont conclu que les colorations de la surface des verres obtenus par échange ionique sont en fonction de la pâte utilisée, de la température et de la durée de cuisson, ainsi que de l'atmosphère.

De son côté, **H. Rawson**[20], a fait une comparaison entre les courbes de transmission expérimentales et ceux calculées à partir des équations de **Mie**. Les courbes ont presque la même allure ; et la présence de Cu et Ag à la fois dans une teinte il est évident de suggérer que des particules d'alliage sont formées.



**P.Chludzinski et Co[11]** ont étudié l'échange d'argent dans  $\text{AgNO}_3 - \text{NaNO}_3$  par le Na de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  à une température de  $330\text{C}^\circ$  en fonction du temps et de la composition de mélange  $\text{AgNO}_3 - \text{NaNO}_3$  ; ils ont trouvés une valeur de  $4.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  pour le coefficient de diffusion de Ag à cette température.

Pour un verre aluminosilicate, **Sakka[12]** a travaillé par la méthode d'échange d'ions en utilisant un sel fondu de  $\text{CuCl}$  à une température de  $550\text{C}^\circ$  pour but d'avoir l'influence de la concentration de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenu dans ce verre, ainsi l'effet de la température et du temps de traitement sur l'échange d'ions. à la fin des expériences, il a remarqué une croissance d'échange d'ions avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenus dans le verre.

**A.Duran, J.M.Fernandez Navarro[13]** ont fait le point sur les propriétés optiques du verre contenant du cuivre où ils ont proposés trois modèles pour expliquer la présence de la coloration Rubis.



$\text{Cu}^0$  forme un colloïde métallique qui est responsable de la couleur.



Dans ce cas, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est responsable de cette couleur.

**SARAYOO Prasadsing, Gupprasad et P. Nath [22]** ont présenté des autres applications sur le l'existence de cuivre dans le verre, où ils ont constaté que le verre se présente dans le verre sous forme  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{CuO}_2$ , seul  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{++}$  sont stables dans le verre.

$\text{Cu}^+$  ne présente aucune absorption dans le visible, mais  $\text{Cu}^{++}$  a une couleur bleu vers le vert suivant la composition du verre.

$\text{Cu}^{++}$  présente une large absorption autour de  $786\text{nm}$  pour les verres silicates et  $1048\text{nm}$  dans le verre alumino-boro-phosphate.



S. Kummar, Batesad et C.R. Bauford, attribuent cette bande à une transition d'électron de :



Une étude semblable à celle de M<sup>10</sup> Sakka a été réalisée par **Kobayashi [13]** en travaillant sur un verre de type  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  avec R=Na ou K par la méthode d'échange d'ion ; le verre a été immergé dans un sel fondu composant de  $0.2 \text{ AgNO}_3\text{-}0.8 \text{ KNO}_3$  (% mol) pour une durée de 30 min à une température de 400 °C

Pour effectuer les analyses, il a utilisé la transmission optique, la RMN et les méthodes chimiques. Il a constaté qu'il existe une dépendance entre la diffusion de l'argent et la structure du verre, la quantité diffusée d'argent augmente avec la quantité d'alumine.

Le même auteur [14]a effectué une autre étude sur les couches d'interaction d'ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^+$  diffusant dans une verre sodocalcique. Il a étudié les réactions d'oxydoréduction, la formation de colloïde et les profils de diffusion due à l'échange d'ions Ag et Cu à l'aide des spectres optiques et du RPE.

Les absorptions optiques colloïdales mettent en évidence certaines tendances dépendant de la composition du sels fondus  $\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3\text{-CuCl}$ . la coloration due à la diffusion de  $\text{Ag}^+$  joue un rôle primordial ; par contre celle due à la diffusion de  $\text{Cu}^+$  est supprimée à cause de la présence des ions Cl dans les sels fondus.

Après irradiation aux rayons  $\delta$ , les intensités de  $\text{Ag}^0$  se trouvaient renforcées, on observe la croissance de colloïdes d'argent, il n'y a pas des spectres de  $\text{Cu}^0$  après l'irradiation.

Certains chercheurs sont intéressés à la façon d'améliorer les propriétés de la surface tel que la résistance mécanique...

**E. Lambert, J. Lelong, C. Charlet et A. Jelli [16]** ont effectué une étude sur l'influence des traitements superficiels sur la résistance mécanique des verres. Parmi les essais effectués, ils ont cité la mesure de la résistance mécanique, les traitements de bombardement ionique, d'évaporation de couches avec ou sans bombardement électronique.

De point de vue physico-chimique, ils ont informé que l'adsorption d'eau à la surface de verre préalablement attaquée par HF, joue un rôle important sur la résistance mécanique. Cet effet est expliqué par le remplacement de groupes fluorés



hydrophobes par des groupements hydroxyles où la résistance mécanique du verre se croît.

La mise en forte compression de la surface peut être obtenue par voie chimique. Outre le silicium et l'oxygène, les verres contiennent habituellement des ions alcalins qui sont liés faiblement au réseau de silice. Ces ions alcalins peuvent donc - sous l'effet de l'agitation thermique- diffuser dans le verre en sautant de site en site, qui facilite l'échange ionique avec un sel fondu.

Un second type consiste à protéger la surface par des revêtements qui réduisent les agressions mécaniques ou chimiques [24]

Le formage du verre flotté modifie profondément la composition chimique du verre de surface par rapport au verre du cœur. En raison de l'influence de l'atmosphère réductrice, la face polie au feu entre 1000 et 800 °C s'appauvrit en métaux alcalins et en soufre et s'enrichit en silice. La surface contact avec le bain d'étain réagit avec le métal et en s'ionisant diffuse jusqu'à 20 µm environ de la surface.

Pour une composition chimique du verre donnée une distribution des températures et une distribution de l'hydrogène dans le bain d'étain donnée, la volatilisation des alcalins à partir de la face en contact avec l'atmosphère ainsi que de la profondeur de pénétration de l'étain sont une fonction du temps de séjour dans le bain. Les modifications de surface peuvent être démontrées à l'aide de la désalcanisation sur des échantillons de plaque de verre. En même temps on fait ressortir les structures différentes entre la surface et le cœur. [19]

D'après la recherche bibliographique on peut conclure que l'échange ionique en présence d'ions colorants et la coloration dépendent de plusieurs facteurs :

- la composition chimique et la structure du verre.
- la composition des sels fondus.
- L'environnement réactionnel, température, atmosphère, la durée de traitement.....

# Partie Expérimentale



Le but visé dans notre partie expérimentale est de chercher à améliorer les propriétés superficielles du verre flotté par le biais des traitements appropriés. Parmi ces propriétés nous pouvons citer les propriétés mécaniques, chimiques, optiques.

D'après la recherche bibliographique, il s'est avéré que la trempe thermo-chimique associée à un échange ionique permet d'atteindre ce but. Pour cela, nous avons travaillé avec le processus d'échanges d'ions qui a été réalisé par la méthode des sels fondus.

Nous avons sélectionné deux éléments métalliques qui en plus du renforcement mécanique et chimique du verre, lui confère une coloration à savoir le cuivre et l'argent. Les sels métalliques correspondants utilisés sont les suivants :

- Les sels de cuivre :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ .
- Les sels d'argent : nous avons travaillé avec un mélange de  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{KNO}_3$ .

A la fin des expériences nous avons précédé aux tests mécaniques, chimiques et optiques afin d'évaluer les améliorations éventuelles apportées.

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

L'échange d'ions a produit une coloration superficielle, nous avons alors tracé les spectres dans le domaine de UV/Visible des plaques traitées.

Suite à cela, nous avons tenté une étude des phénomènes de diffusion qui interviennent dans le processus de trempe thermo-chimique. Nous avons procédé à des analyses par absorption atomique pour évaluer la quantité en ion colorant dans le verre. La couche de diffusion a quant à elle été observée par microscope électronique à balayage.

Avant d'aborder la partie expérimentale, on signale les produits, le matériel et les appareils d'analyses utilisés.

## I. MODE OPERATOIRE :

### I.1 PRODUITS UTILISES :

Tableau I.1 : Les produits utilisés lors des traitements

Nom	Symbole	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>dic</sub> (°C)
Sulfates de cuivre pentahydraté	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	> 610	---
Chlorure de cuivre	CuCl <sub>2</sub>	498	---
Sulfates de Sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	---
Nitrate de d'argent	AgNO <sub>3</sub>	210	< 490
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	333	---
Ethanol ( 96% pureté)	---	---	---
Acide chlorhydrique (20%)	---	---	---
Soude ( 1 N)	---	---	---

### I.2 MATERIELS UTILISES :

- Creusets
- Pastille.
- Plaques de verre (verre flotté).
- Balance analytique « SARTORIUS » digitale.
- Broyeur en porcelaine.
- Etuve 100°C « HERAEUS ».
- Four à 1200°C « SOLD ».
- Four à 1200°C « HERAEUS ».
- Pince
- Bec ben~~se~~*se*
- Lentille.
- Cristallisoirs
- Becher 100m

### I.3 APPAREILS D'ANALYSES :

- Spectrophotomètre U.V/Visible CECIL 9<sup>000</sup> SERIES.
- Spectrophotomètre SP.8-200 UV/Visible PYE UNICAM
- Microduromètre « PHILIPS ».
- Microscope électronique à balayage « PHILIPS».
- Spectromètre d'absorption atomique « PEKIN ELMER ».



## **I.4 PREPARATION DES ECHANTILLONS :**

Nous avons utilisé un verre flotté, c'est-à-dire un verre de type silicosodocalcique étiré sur un bain d'étain liquide. Ce verre est importé par l'ENAVA (unité de Thenia) et utilisé pour la miroiterie.

Nous nous sommes intéressés à la face qui était en contact avec le bain lors de la fabrication (voir partie théorique). Cette couche contient une teneur élevée en étain qui permet la réduction des ions métalliques introduits et la formation d'agrégats, ces dernières confèrent une coloration particulière : de rose à rouge-rubis dans le cas du cuivre et jaune à marron ambré pour l'argent [8][9].

Nous avons découpé le verre en petites plaques de dimension : 20×25×6 mm puis nous les avons plongées dans l'alcool durant 10 min environ pour les dégraisser.

Une fois les plaques séchées à l'air libre, nous les avons nettoyées à l'aide d'un tissu propre adéquat.

## **I.5 TRAITEMENTS PRELIMINAIRES :**

Au cours des essais, nous avons fixé certains paramètres tel que les rapports massiques, la gamme de température et la durée de traitements et cela selon la littérature et la recherche bibliographique effectuée.

### I.5.1 Sels de cuivre :

#### a)- *Chlorure de cuivre :*

Nous avons utilisé du chlorure cuivrique à une température de 500°C et cela conformément à la littérature [17 ;33].. Lors de la fusion de ce sel, nous avons eu des dégagements importants de gaz toxique ( $\text{Cl}_2$ ). Le produit s'est décomposé avant d'atteindre sa température de fusion (498 °C). Nous avons renouvelé les essais avec d'autres flacons de  $\text{CuCl}_2$  mais les résultats ont été les mêmes

Pour réaliser le phénomène d'échange d'ion par le  $\text{CuCl}_2$ , certains chercheurs ont travaillé avec ce produit à l'état vapeur [33], ce qui est impossible de réaliser avec nos propres moyens. Par crainte pour les matériaux constituant les fours dont nous disposons et qui ne sont pas adaptés aux systèmes corrosifs.

b)- *mélange de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$* 

Nous avons travaillé avec un mélange eutectique : 47%mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  53%mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ; c'est-à-dire : 61%mass  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  , 39%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qui permet d'obtenir un mélange fondu à une température moyenne à celle des  $T_f$  de deux constituants pour une gamme de températures de 540 jusqu'à 620 °C et des durées de traitements allant jusqu'à 2h.

1.5.2 *sels d'argent* :

Des études ont été effectuées sur les traitements thermochimiques par les sels d'argent ~~en milieu fondu~~ en milieu fondu. La quantité des produits utilisée étant importante et les produits à base d'argent très onéreux, nous nous sommes proposés d'utiliser des mélanges contenant des concentrations plus faibles de sels d'argent. cette étude permettrait un choix judicieux sur les conditions optimales à considérer pour obtenir un verre renforcé à un coût acceptable.

Nous avons considéré trois (03) rapports massiques afin d'étudier l'influence de la concentration, les rapports sont : 1/1, 1/3, 1/7 et les températures utilisées sont de 350 à 450 °C et des durées allant jusqu'à 2h.

**Tableau 1.2** : *les conditions des traitements*

Températures	Temps	Rapports massique
350	30 min	1/1
370		
390	1h	1/3
410		
430	2h	1/7
450		

Pour chaque température, les plaques ont été traitées durant 30 min, 1h et 2h et cela pour les trois rapports massiques.

1.6 **FUSION DU SELS** :

Le mélange des sels est soigneusement préparé, rajouté puis mis dans un creuset et introduit dans le four. Quand le sel est totalement fondu, les plaques sont



introduites dans le creuset et laissées dans le sel durant le temps sélectionné. Puis elles sont retirées, lavées et séchées puis analysées.

Pour les besoins de l'analyse, les échantillons sont en double exemplaire.

Avant d'aborder les traitements définitifs qui ont été exploités lors de l'analyse, les essais préliminaires ont été effectués pour le choix des paramètres suivants :

- l'emplacement des creusets dans le four doit être adéquat pour s'assurer de la température uniforme dans la zone correspondante.
- La quantité de sel à utiliser dans les creusets pour traiter la plaque uniquement sur une seule face.
- Les fours utilisés se trouvant dans un autre laboratoire.

## II. ANALYSE DES ECHANTILLONS TRAITES

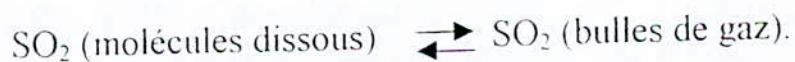
### II.1 OBSERVATION VISUELLE :

Dans le cas des plaques traités par le mélange eutectique  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nous avons obtenu des plaques ayant une coloration rouge rubis. Cependant cette couleur n'est pas répartie de façon uniforme sur la plaque et présente des auréoles qui doivent correspondre à des bulles de gaz due à  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$  provenant des sulfates contenus dans le mélange. [voir fig II.1, II.2 et II.3], Cette confirmation repose sur une recherche bibliographique.

Lors de la fusion de mélange, une partie de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se décompose en espèce ionique  $(\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-})$  et  $(\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-})$ , la premier est plus stable. Puis, au contact avec la surface du verre se produit des réactions :



$\text{SO}_3$  : sous forme des molécules dissous



La formation de ces bulles est causé par plusieurs possibilités :

- ❖ L'existence des régions hétérogènes de température.
- ❖ L'existence des régions hétérogènes de pression ( l'existence de trois régions de pression : pression interne, pression interfacial et pression externe) .
- ❖ La distribution de sulfates de sodium au long de contact avec la surface de verre (concentration).

Le verre obtenu pourrait être utilisé comme verre artistique pour la décoration comme la montre les figures : **II.1**, **II.2** et **II.3** ; dans notre cas, ce n'est pas le but recherché. Pour cela ce qui suit nous nous attarderons plus sur les traitements à base du mélange ( $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ ).

Dans ce cas, nous avons obtenu des plaques qui ont une coloration varie de jaune au jaune ambré (marron). Ces plaques ont été soumises à des tests mécaniques, chimiques et optiques.

### **III. TESTS MECANIQUES**

#### **III.1 PRINCIPE :**

Dans la technologie verrière la notion de la microdureté caractérise la résistance mécanique du verre vis-à-vis d'une charge mécanique concentrée.

Si une forte charge est appliquée à un verre, ce qui est réalisé le plus simplement par pression avec une point fine, il se produit d'abord une déformation plastique du verre jusqu'à ce qu'il apparaisse de fissures.

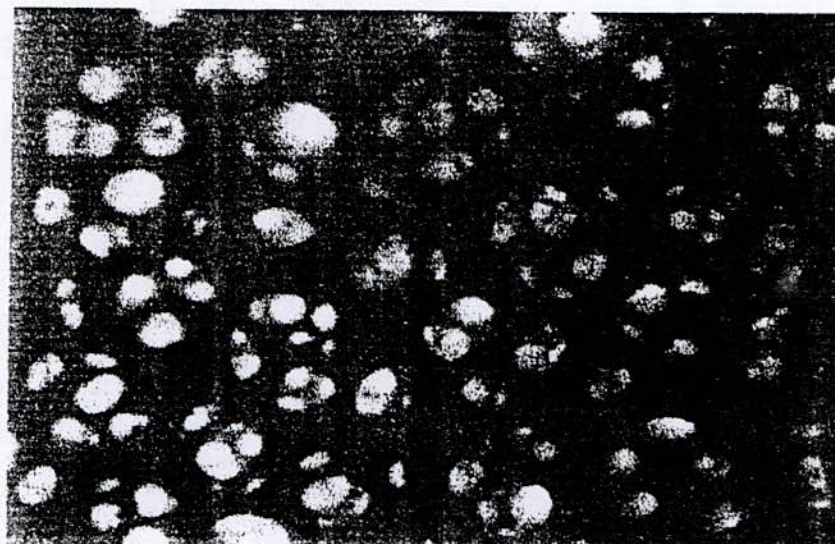
La microdureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai par un pyramide en diamant à base carrée « microdureté Vickers », elle s'exprime par la mesure de la diagonale en fonction de la charge.

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

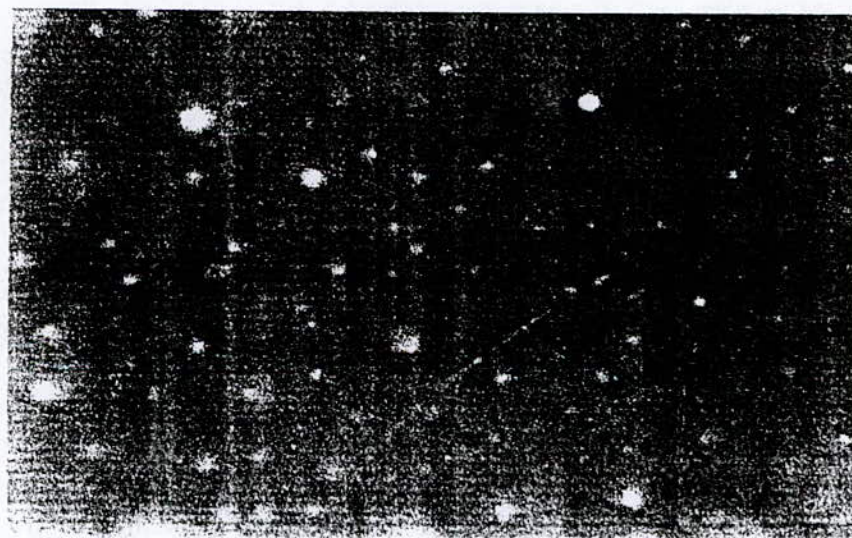
#### **III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION**

Les essais ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre de marque « PHILIPS »

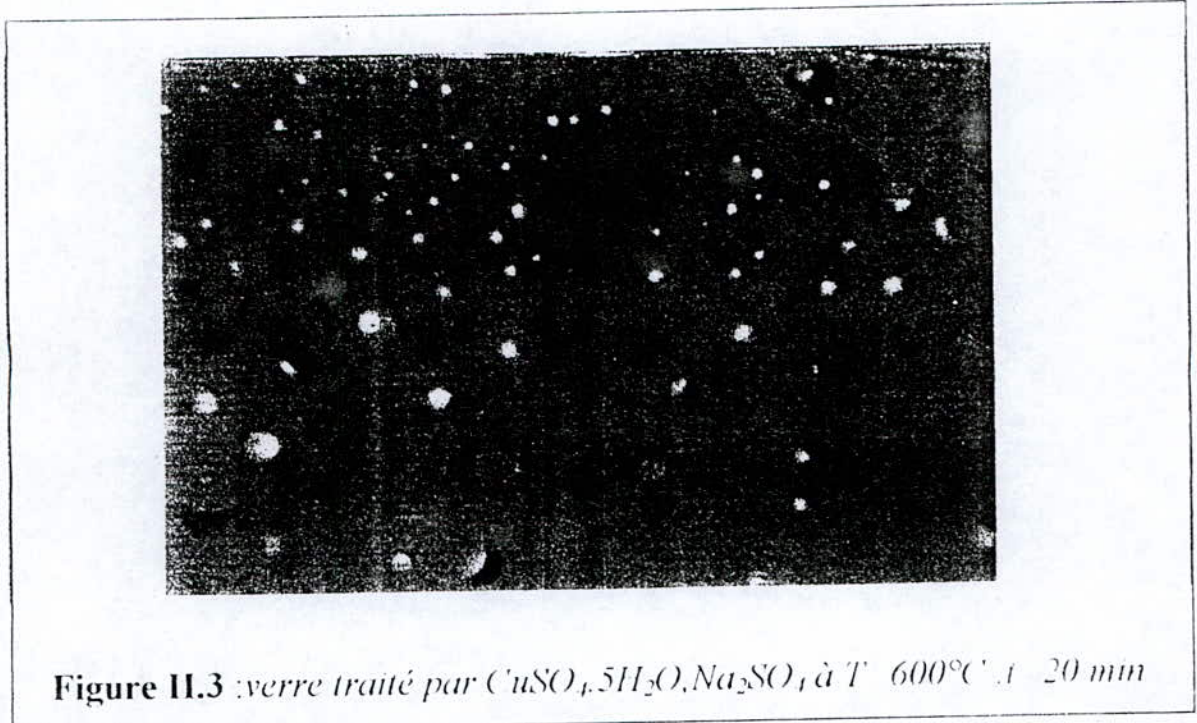




**Figure II.1** :verre traité par  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $T = 620^\circ\text{C}$  t. 60 min



**Figure II.2** :verre traité par  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $T = 620^\circ\text{C}$  t. 20 min





Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux suivants :

**Tableau III.1 :** la microdureté  $H_V$  pour un verre traité par un mélange de  $AgNO_3.KNO_3$  de rapport massique (1 1)

T(°C)	30 min	1 h	2h
350	329.19	362.09	380.42
370	345.06	400.18	444.62
390	362.09	417.12	467.05
410	371.09	421.52	496.88
430	390.12	444.62	526.54
450	400.18	489.66	542.38

**Tableau III.2 :** la microdureté  $H_V$  pour un verre traité par un mélange de  $AgNO_3.KNO_3$  de rapport massique (1 3)

T(°C)	30 min	1 h	2h
350	258.76	314.40	332.28
370	269.77	327.67	343.42
390	300.58	345.06	351.72
410	314.40	350.04	367.45
430	326.156	362.09	382.338
450	343.42	367.45	400.18

L'évolution de la microdureté est présentée pour les figures III.1 et III.2.

D'après ces figures, nous notons que plus la température est élevée, plus la microdureté est importante. Le temps a un effet analogue à celui de température.

Lors d'échange d'ion, nous avons un remplacement des cations du verre qui ont un rayon atomique inférieur à celui des cations des sels fondus ( $R_{Na^+} = 0.95$  et  $R_{Ag^+} = 1.25 \text{ \AA}$ ) ; l'entrée de ces ions provoque son expansion, donc la mise en compression des couches superficielles du verre due à l'effet simultané de la température et l'échange d'ion.

La croissance de la quantité d' $Ag^+$  diffusée est due à la croissance de la température. Après la réduction des ions  $Ag^+$  par  $Sn^{2+}$  il y a formation des colloïdes et des petits cristaux ce qui donnera à la surface une résistance mécanique plus élevée..

Le changement de la concentration a un effet sur la microdureté, pour les concentrations élevées (1/1) elle est plus importante, surtout si le temps de traitement est considérable (2 heures).

Pour le verre non traité, les essais de la microdureté ont donné une valeur de 240.57

$$H_v = 240.57$$

Cette valeur est faible par rapport à des valeurs trouvées par l'expérience.



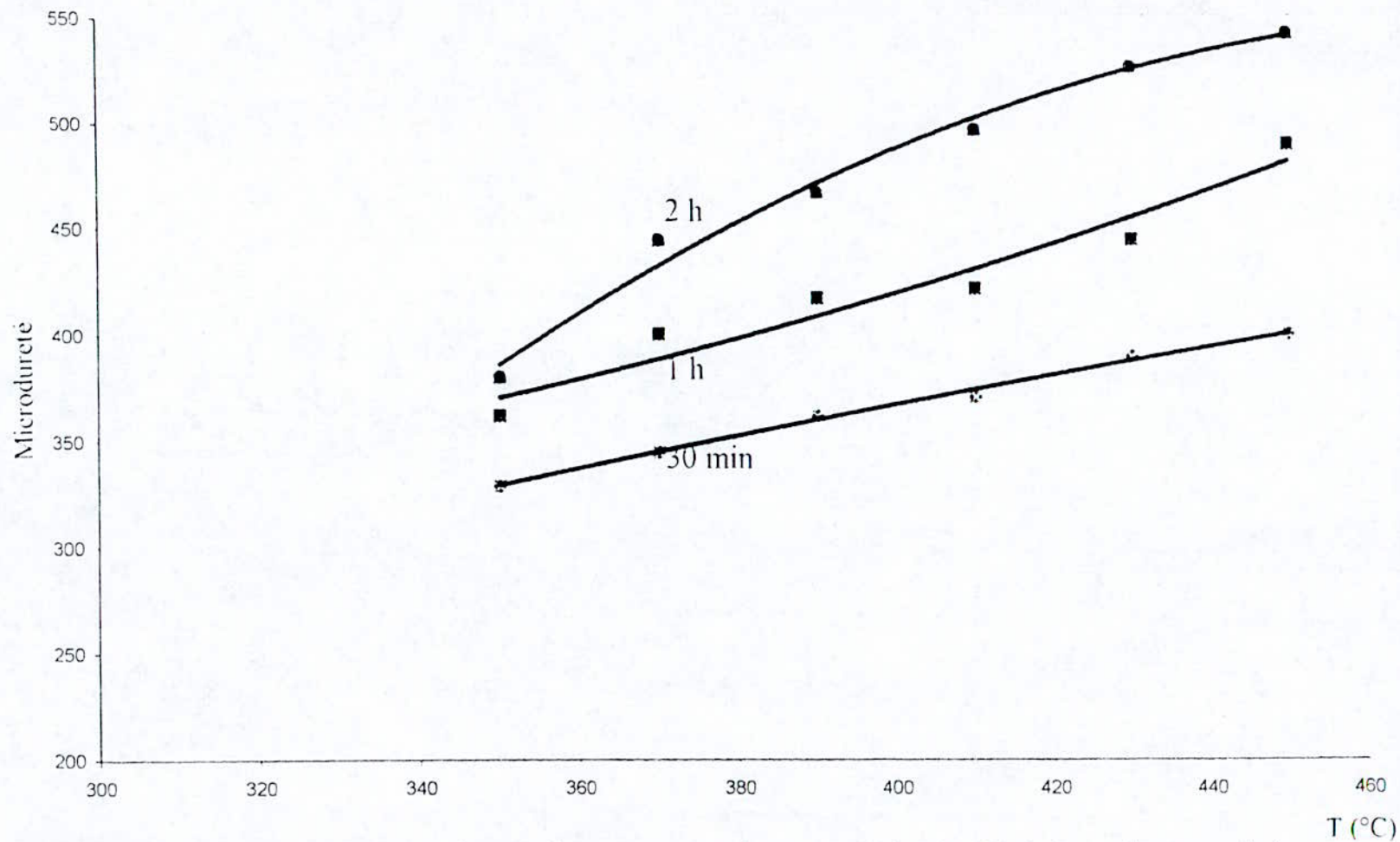


Figure III.1: valeurs de la microdureté d'un verre traité par  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1/1) en fonction de la température.

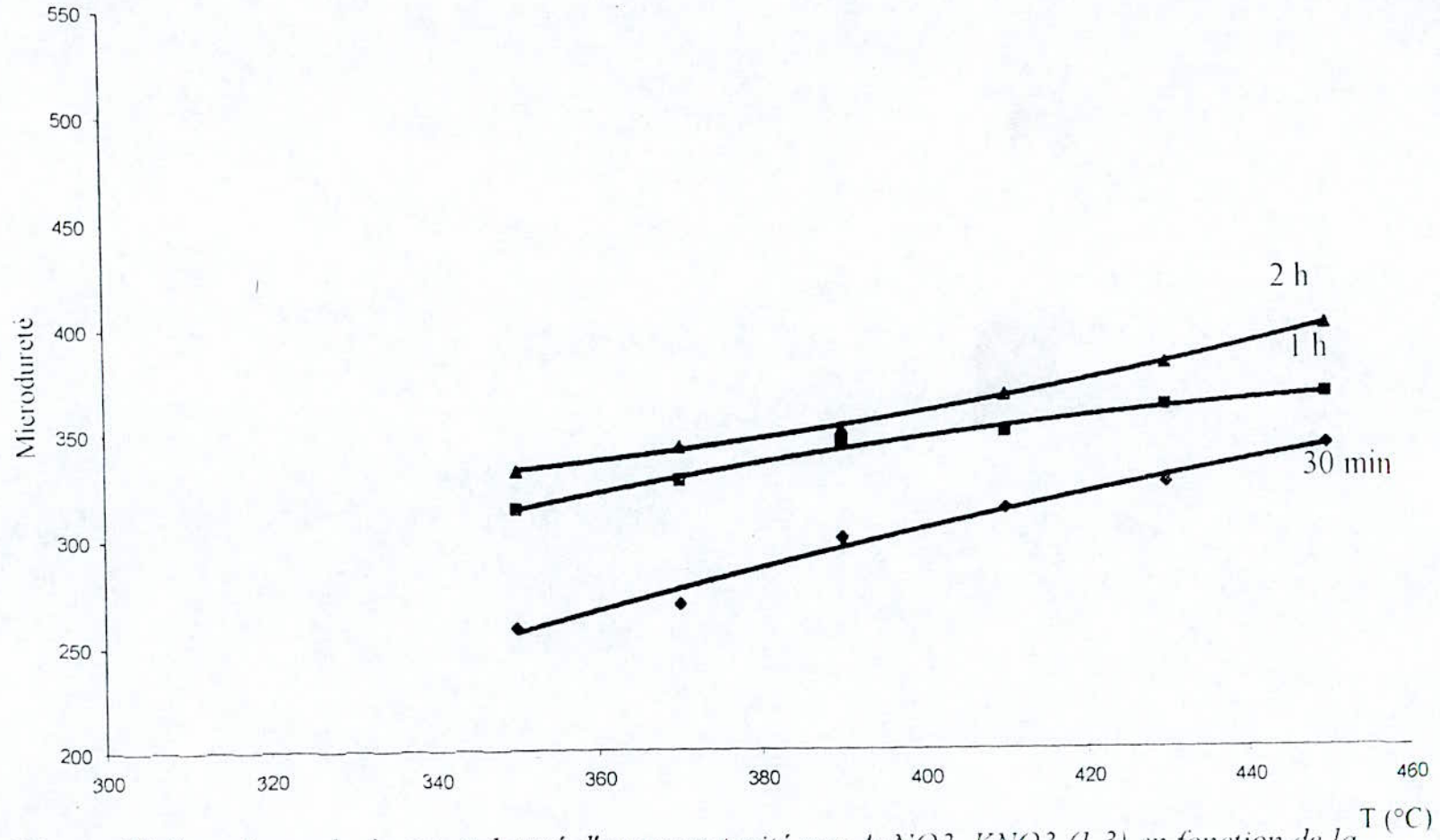


Figure III.2 : valeurs de la microdureté d'un verre traité par  $AgNO_3.KNO_3$  (1/3) en fonction de la température.



## IV. TESTS CHIMIQUES

La mesure de la résistance chimique du verre traité est estimée par les pertes de masse lors des attaques acides et basiques.

### IV.1 ATTAQUE ACIDE

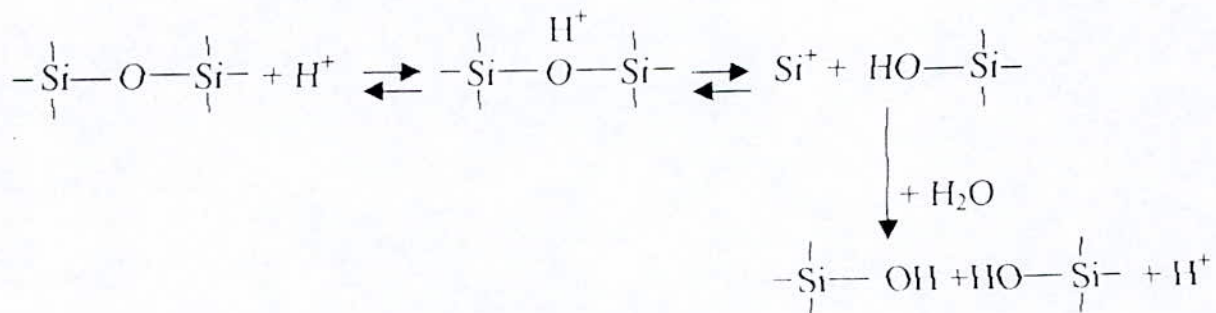
La résistance à l'attaque par les acides est déterminée selon la norme DIN12116 ou ISO 695

#### 1.1 Principe :

Le principe de la norme consiste à immerger les plaques de verre dans une solution de HCl (20%) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15%) portée à l'ébullition pendant trois (03) heures et on détermine la perte de masse qui sert comme mesure pour le classement des verres. [7]

<b>Classe I</b>	moins de 0.7 mg/dm <sup>2</sup>
<b>Classe II</b>	de 0.7 à 1.5 mg/dm <sup>2</sup>
<b>Classe III</b>	plus de 1.5 mg/dm <sup>2</sup>

Le mécanisme d'attaque est :



## 2.2 Résultats obtenus

**Tableau IV.1.1** : les pertes de masse des verres traités par  $AgNO_3.KNO_3$  (1/1 et 1/3)

T(°C)	1/1(mg/dm <sup>2</sup> )	1/3(mg/dm <sup>2</sup> )
350	8.7	10.4
370	5.1	7.9
390	3.3	5.6
410	2.5	3.1
430	2.1	2.5
450	1.9	2.2

D'après les résultats de ce tableau, nous remarquons que la perte de masse est plus importante dans le cas où la concentration est faible (1/3).

Pour une même concentration et pour des températures différentes, la perte de masse est considérable pour des faibles températures.

Pour une concentration connue et pour une température donnée nous avons obtenu les résultats suivants :

**Tableau IV.1.2** : les pertes de masse des verres traités par  $AgNO_3.KNO_3$  (1/1) à T = 410°C

T(°C)	30 min	1 h	2 h
410	1.2	2.5	3.9

D'après ce tableau, la perte de masse est plus remarquable pour des temps élevés.

Pour un verre non traité la perte est **22.5 (mg/dm<sup>2</sup>)**.



## IV.2 ATTAQUE BASIQUE :

### 2.1 Principe

C'est le même principe que l'attaque acide, la seule différence est la solution, dans ce cas on travaille avec une solution de soude NaOH (1N).

- Classe I** moins de  $75 \text{ mg/dm}^2$   
**Classe II** de 75 à  $150 \text{ mg/dm}^2$   
**Classe III** plus de  $150 \text{ mg/dm}^2$

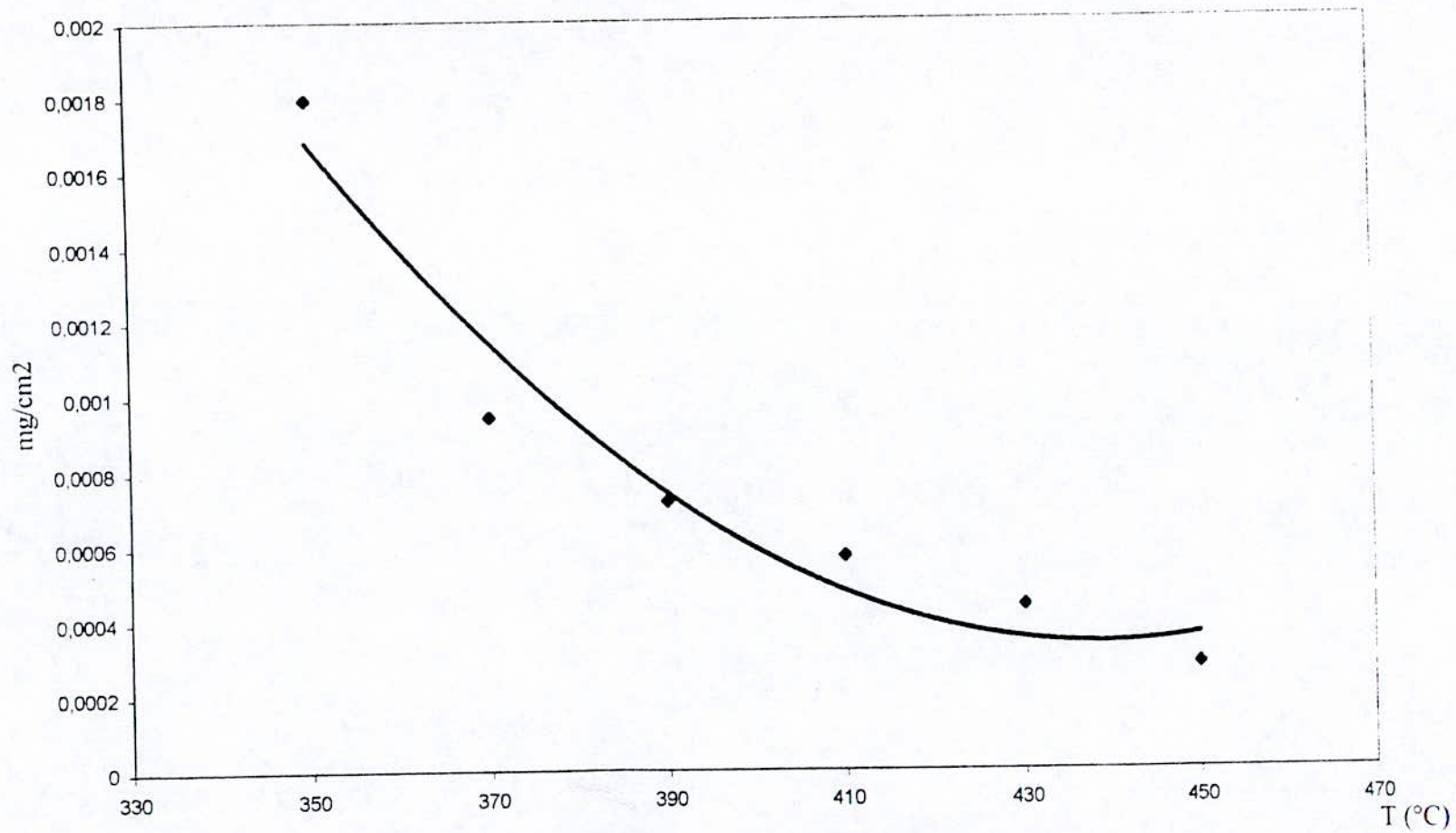
### 2.2 Résultats et discussion :

Les résultats d'attaque basique sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.2.1** : les pertes de masse des verres traités par  $\text{AgNO}_3, \text{KNO}_3$  (1/1 et 1/3)

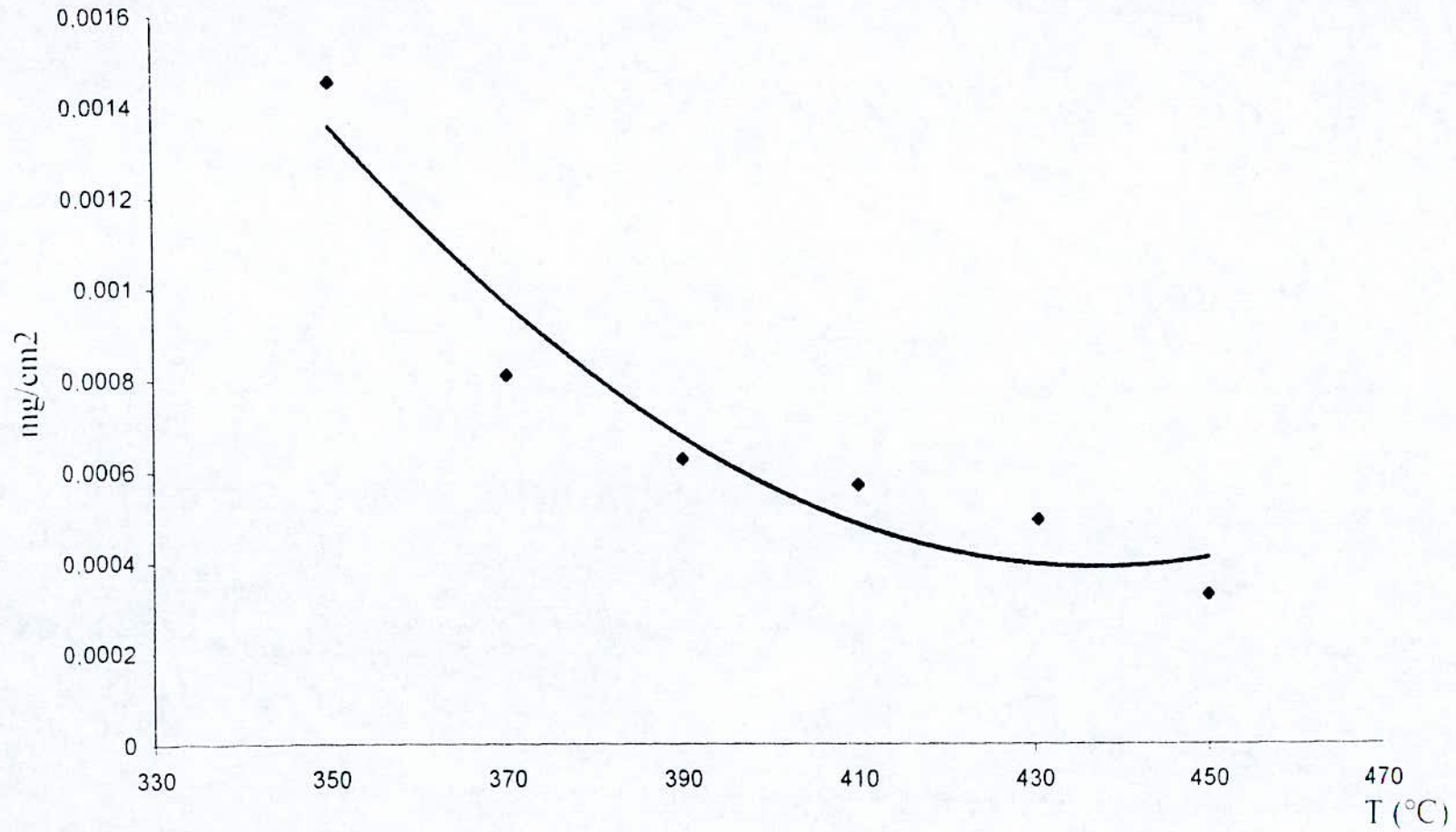
T(°C)	1/1 ( $\text{mg/dm}^2$ )	1/3 ( $\text{mg/dm}^2$ )
350	179.673	175.587
370	96.4	81.2
390	72.119	62.70
410	57.4	57.11
430	46	49.30
450	28	33.05

Les valeurs sont représentées dans les figures IV.2.1 et IV.2.2  
 D'après ces valeurs, le verre est de **Classe I**.



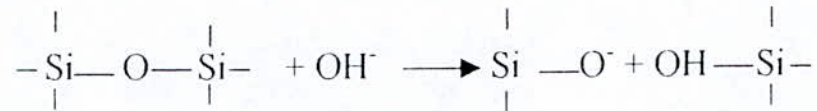
**Figure IV.2.1:** La perte de masse en fonction de la température pour une attaque basique (NaOH 1N) et une concentration 1/1.





**Figure IV.2.2:** La perte de masse en fonction de la température pour une attaque basique (NaOH 1N) et une concentration 1/3.

Dans les solutions basiques, l'ion  $\text{OH}^-$  est déterminant car il a la possibilité de réagir avec le réseau suivant la réaction:



Il apparaît par conséquent des coupures du verre, ce qui signifie notamment que la solubilité du verre est plus importante lorsque la valeur de pH croît.

On remarque que pour des faibles températures la perte de masse est importante par contre dans le cas des température élevées.

Pour un verre non traité, nous avons obtenu une perte de masse très importante, elle est de l'ordre de  $213.9 \text{ mg/dm}^2$

Nous remarquons que les résultats sont presque les mêmes avec une petite différence si la concentration est changée.

## V. TESTS OPTIQUES :

Les propriétés optiques du verre sont basées sur l'interaction du milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques.

L'impression de couleur est une sensation dépendant d'une part de la l'œil et, d'autre part de la nature de la lumière incidente. [31]

Dans notre cas, l'absorption dans le visible est due principalement aux éléments réduits dans le verre (Ag et Cu), et qui lui confèrent une coloration.

L'enregistrement des courbes d'absorption permet de confirmer les colorations observées et d'étudier l'influence des différents paramètres de traitement.



## V.1 Conditions Operatoires

Les échantillons du verre préalablement découpés sont nettoyés à l'aide d'une solution alcoolisée puis séchés au papier **joseph**.

L'analyse optique à été réalisée au centre de recherche et de développement **SAIDAL** (EL-Harrach). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV visible à double faisceaux appartenant à la série CECIL 9000.

Pour effectuer ces analyses, nous avons choisi comme référence l'aire et nous avons travaillé en mode de transmission qui nous permet d'apprécier le degré de transparence.

La gamme des pourcentages de transmission à été fixée de 0 à 100% pour tous les échantillons ou la bande des longueurs d'ondes à été fixée de 300 à 720 nm. La vitesse de balayage a été fixée à 200 nm/min. Suite à la visualisation du spectre sur l'appareil, l'enregistrement est alors effectué. Nous avons procédé à l'étude des spectres obtenus et à l'interprétation des résultats.

### V.1 RESULTATS ET INTERPRETATION :

L'analyse par spectrophotomètre à transmission dans U.V./Visible des plaques traitées montre une bande d'absorption située autour de 380 nm jusqu'à 420 nm due à la présence de  $Ag^0$  [32] dans la surface de verre avec une coloration variant de jaune claire à le marron. Les résultats pour l'étude des différentes paramètres présentent les même allures allant des transmissions élevées jusqu'à la saturation de la couleur (marron ambré) correspondant à des faibles transmissions

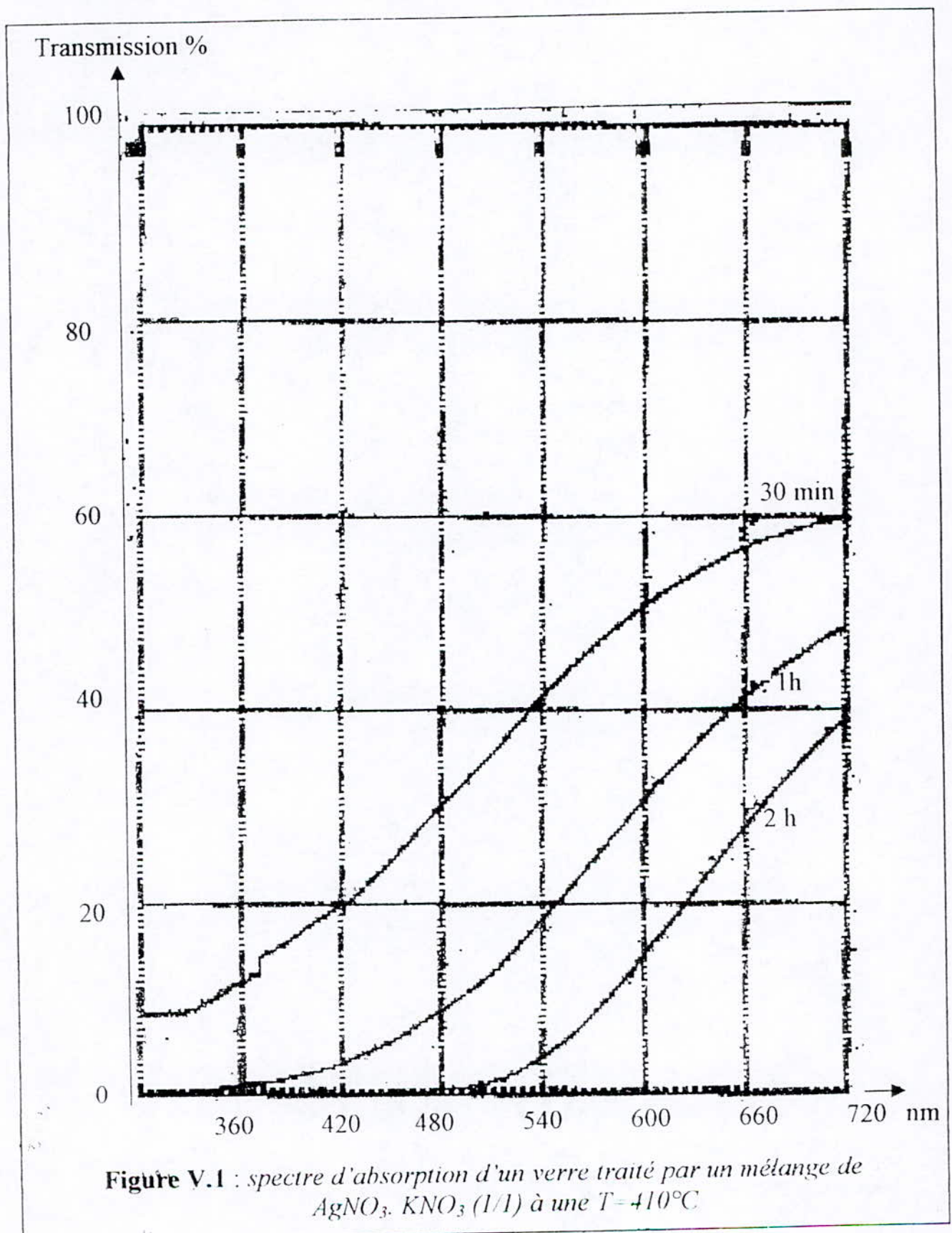
### V.1 INFLUENCE DES PARAMETRES :

#### V.1.1 Influence de la concentration :

Nous présentons dans les figures **V.1**, **V.2** et **V.3** les spectres d'absorption respectivement pour le verre traité à **410°C** et pour les rapports 1/1, 1/3 et 1/7 pour 30 min, 1 h et 2 h

Noue remarquons que pour cette température et pour un temps donné, la transmission augmente quand la concentration en ion argent diminue

Pour le rapport 1/7 la transmission reste élevée pour 30 min, diminue notablement pour 1 h et devienne nulle pour les longueurs d'onde pour 2 h. Pour le rapport 1/1, il y





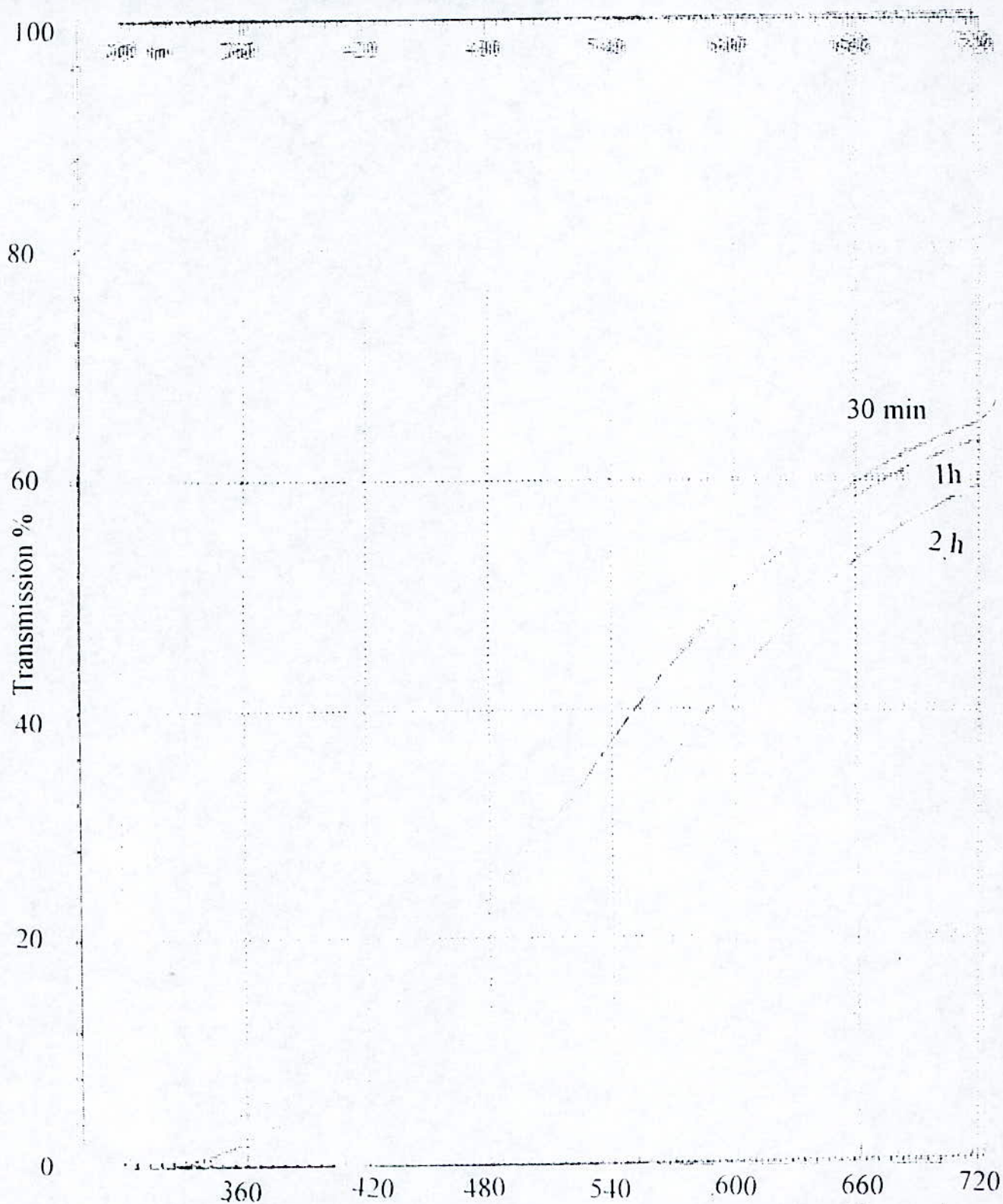


Figure V.2: spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1/3) à une  $T = 410^\circ\text{C}$

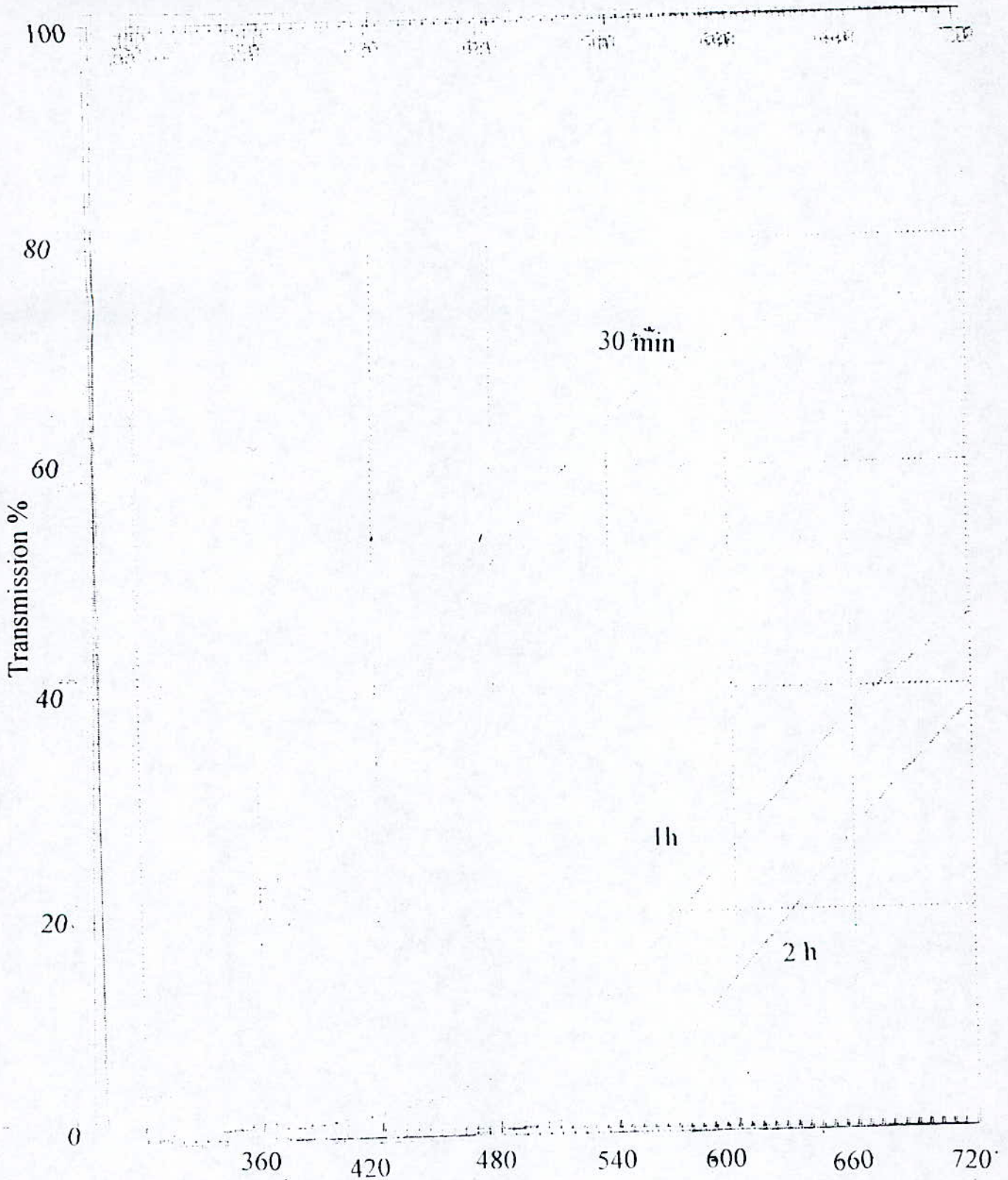


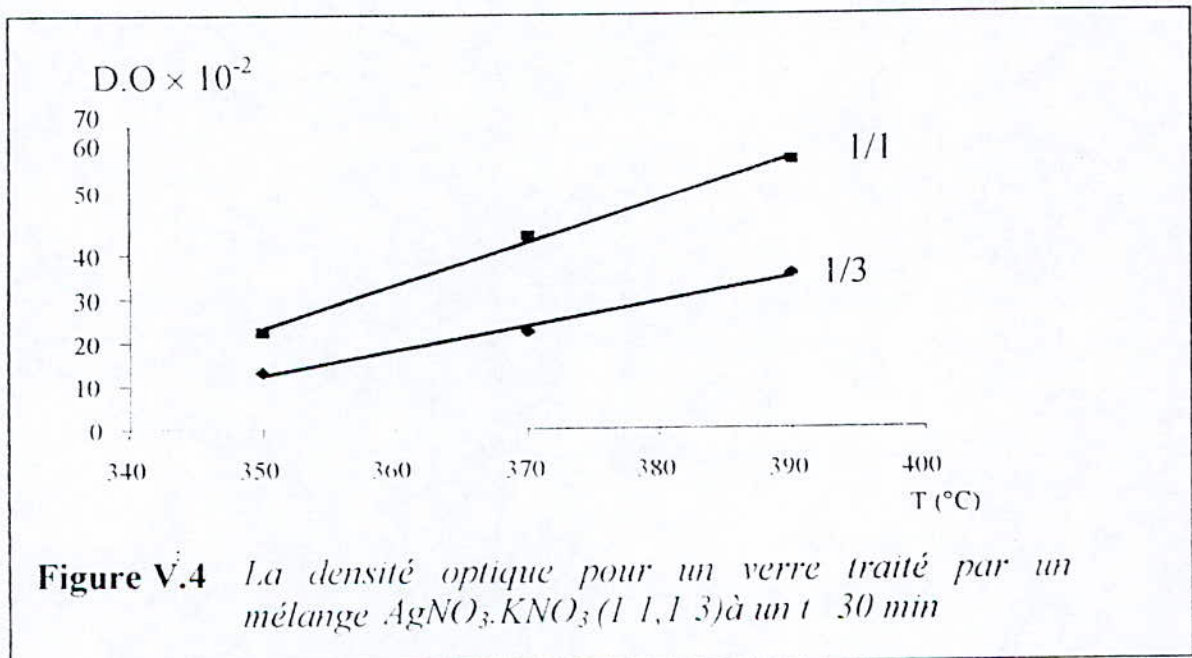
Figure V.5 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $AgNO_3$ ,  $KNO_3$  (1/7) à une  $T = 410^\circ C$



a l'écrasement du spectre (transmission quasiment nulle) jusqu'à environ 480 nm ; Les résultats pour le rapport 1/3 étant intermédiaires.

Il est à noter que pour le rapport 1/3, nous n'observons pas la saturation de la couleur pour  $t=2$  h

Les courbes de densité optique données à la figure V.4, montrent que plus la concentration est élevée plus la densité optique est importante.



### V.1.2 Influence de la température :

D'après les spectres obtenus (fig V.1, V.2 et V.3), nous avons remarqué que si la température augmente la transmission diminue ce qui est expliqué par l'augmentation de la quantité diffusée de l'ion colorant au sein du verre.

D'une manière générale, la température joue un grand rôle sur la polarisabilité, c'est-à-dire, si la température croît, l'influence des cations sur les ions  $O^{2-}$  devient plus faible, la polarisabilité augmente faiblement, ce qui facilite l'échange d'ion avec le sel fondu.

D'autre côté, l'expérience a montré que les coefficients de diffusion suivent la relation d'ARRHENIUS :

$$D = D_0 * \exp (-Q_D / RT) \quad [31]$$

On remarque d'après la relation une dépendance entre la température et le coefficient de diffusion.

### V.1.3 Influence de temps de traitement :

Nous notons d'après les figures V.1 ,V.2 et V.3 la diminution de la transmission avec l'augmentation du temps de traitement.

## **VI ETUDE DE LA DIFFUSION** :

### **VI.1 STRUCTURE DE LA COUCHE DIFFUSION** :

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet d'observer la structure de la couche physique où qu'elle nous donne une idée sur l'épaisseur de la couche.

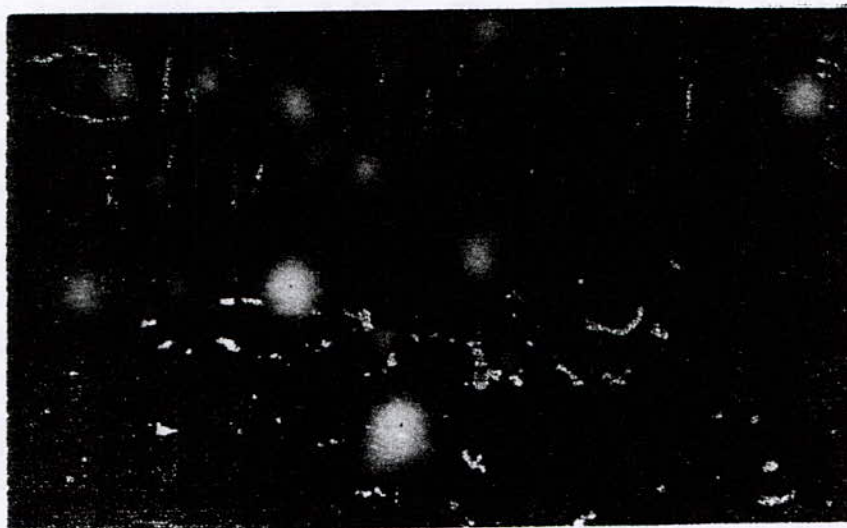
#### VI.1.1 Principe de l'analyse et mode opératoire :

On coupe la plaque du verre traitée pour obtenir la surface fraîche présentant l'épaisseur de la couche diffusée.

On dépose en suite une couche nécessaire et suffisante d'or sous vide pour que la surface soit aussi conductrice. Enfin, l'échantillon est introduit à l'intérieur de l'appareil.

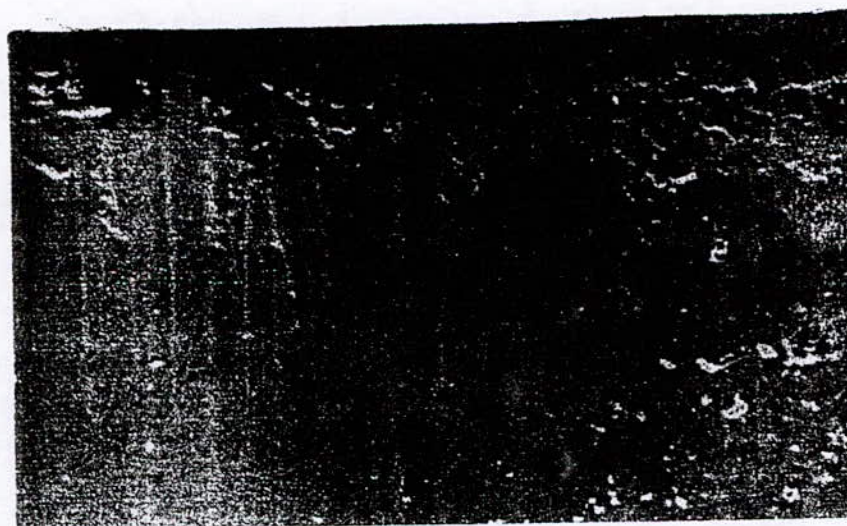
#### VI.1.2 Résultats obtenus :





x 90

**Figure VI.1 :** La couche de diffusion d'un verre traité par  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  à  $T=430^\circ\text{C}$  et un rapport massique 1/3.  $t=2$  h



x 179

**Figure VI.2 :** La couche de diffusion d'un verre traité par  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  à  $T=430^\circ\text{C}$  et un rapport massique 1/7.  $t=2$  h



x 179

**Figure VI.3 :** *La couche de diffusion d'un verre traité par  $gNO_3.KNO_3$  à  $T=430^\circ C$  et un rapport massique 1/7 .  $t=2$  h*



x 21

**Figure VI.4 :** *La couche de diffusion d'un verre traité par  $gNO_3.KNO_3$  à  $T=450^\circ C$  et un rapport massique 1/1 .  $t=30$  min*



Nous voyons sur les photos obtenues un début de structuration de la couche superficielle par rapport à la matrice du verre.

La couche de diffusion est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  jusqu'à environ de  $50\ \mu\text{m}$

Nous remarquons que la couche devient plus importante et sa structure plus marquée lorsqu'on augmente la température, la concentration et le temps de traitement.

## VI.2 PROFILS DE DIFFUSION :

Les phénomènes de diffusion, c-à-d le transport des atomes, ions ou molécules ont une très grande importance dans la science du verre.

Les échanges ioniques par diffusion interviennent dans les phénomènes de surface et sont intentionnellement utilisés pour accroître la résistance mécanique du verre [31].

Le mécanisme de formation de  $\text{Ag}^0$  est donné de la forme suivante :

- ◆ Diffusion des ions colorants vers la surface du verre.
- ◆ Réaction à l'interface.
- ◆ Interdiffusion des ions entre le sel fondu et le verre selon :



- ◆ Réduction des ions colorants jusqu'à l'état neutre par des ions des éléments de transitions.



- ◆ Migration des ions colorants dans la surface du verre.
- ◆ Formation des centres de colorations par agrégation et cristallisation des atomes métalliques jusqu'à des particules microscopiques

La 1<sup>ère</sup>, la 2<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> étapes sont généralement, rapides par rapport à la 3<sup>ème</sup> étape, l'augmentation de la température et de la concentration d'argent réducteurs ( $\text{Sn}^{2+}$ ) peut accélérer la 5<sup>ème</sup> et la 6<sup>ème</sup> étape[29].

#### VI.2.1 Principe :

La détermination de coefficient de diffusion est effectuée par la méthode :

- Etude quantitative réalisée par spectromètre d'absorption atomique.

#### VI.2.2 Spectromètre d'absorption atomique :

##### a) *mode opératoire* :

La préparation des échantillons se déroule de la façon suivante :

- On broie finement d'échantillon à l'aide d'un broyeur mécanique.
- On prend une prise de 0,2 g d'échantillon et on la met dans un creuset de platine (pt).
- On additionne une quantité de 1g de métaborate lithium (fondant).
- On porte le creuset à 100 C° pendant 15 min environ jusqu'observation d'une pelle au fond de creuset.
- On place le creuset dans un becher anti-flamme.
- On remplit le creuset par HCl (5%) et on place un barreau.
- On place le becher au-dessus d'une plaque chauffante à la présence de l'agitation pendant 20 à 30 min.
- Enfin, on met la solution dans un flacon de 100 ml

#### VI.2.3 *Résultats obtenus* :

Pour une prise de 0,2g, nous avons obtenu les résultats suivants :

Echantillon	Quantité d'Ag (mg/l)
1	2,24
2	1,50
3	1,33



1	:	verre traité par AgNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	(1/1)	2 <sup>h</sup> .
2	:	//	//	(1/3) 2 <sup>h</sup> .
3	:	//	//	(1/7) 2 <sup>h</sup> .

### Calcul de coefficient de diffusion :

Nous avons calculé le coefficient de diffusion à partir de la formule suivante :

$$Q = 2 C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$\Rightarrow D = \left( \frac{Q}{2 C_0} \right)^2 * \frac{\pi}{t}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$D_1 = .4,00 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_2 = 6,08 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$D_3 = 5,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

D'après les résultats obtenus, il est clair que le coefficient de diffusion est plus important si la concentration est plus élevée.

### Validité des lois de FICKS :

En réalité, d'après les résultats obtenus, il y a une contradiction entre l'applicabilité des lois de FICKS (2<sup>ème</sup> loi) et les résultats ; d'une part le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration suivant le développement de la loi de FICKS, d'autre part le coefficient de diffusion et dépend de la concentration suivant les résultats expérimentaux.

## Conclusion

L'objectif de cette étude était d'étudier l'influence de différents paramètres sur le renforcement mécanique et chimique du verre flotté par la méthode d'échange d'ions. L'utilisation de sels à base d'Ag et Cu permet d'obtenir une coloration superficielle.

Dans une première étape, nous avons travaillé avec les sels de cuivre (chlorure cuivrique et un mélange eutectique de sulfate de cuivre et de sodium). Les essais avec le chlorure non pas été concluent à cause de la décomposition de celui-ci avant d'atteindre la température de fusion. Nous n'avons pas pu travaillé avec la vapeur de  $\text{CuCl}_2$  car les appareils dont nous disposons ne sont pas protégés contre la corrosion d'argent aussi agressifs.

Les traitements effectués avec le mélange (sulfate de cuivre et de sodium) ont permet d'obtenir des plaques de coloration rouge rubis mais présentant des auréoles dues aux bulle de  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ . Ces verres pourraient être utilisée dans la verrerie d'art et de décoration.

Dans une deuxième étape nous nous somme intéressés au traitement par un mélange ( $\text{AgNO}_3$ . $\text{KNO}_3$ ). Dans ce cas, le but était de déterminer les conditions optimales de renforcement du verre en essayant de réduire la concentration d'argent dans le sel fondu utilisé.

Nous avons sélectionnés trois concentrations respectivement en rapport massique  $\text{AgNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  1/1, 1/3 et 1/7. Les températures de traitement ont été 350 °C à 450 °C; les durées de traitement ont été fixée à 30 mn, 1h et 2h.

L'amélioration des propriétés à été évalué à l'aide de test de microdureté pour la résistance mécanique, d'attaques acide et basique par la résistance chimique et enfin l'enregistrement des spectres de transmission pour l'étude de la coloration.

Les valeurs de la microdureté on montré un renforcement mécanique du verre traité, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des températures élevées. Nous pouvant proposer un traitement de verre dans un mélange de rapport 1/3 pour un durée de deux heures qui est analogue à ceci traité par un rapport 1/1 pour une durée de 30 minutes.



Nous avons également examiné l'action de l'attaque chimique par des pertes de masse lors de l'attaque acide et basique. Nous avons remarqué que les pertes sont faibles dans le cas des températures et des temps élevés.

Le degré de coloration a été pris comme variable liée à la diffusion d'ions colorants. Cette coloration est présentée par des spectres de transmission.

Les ions  $\text{Ag}^+$  diffusés sont réduits à l'état métallique  $\text{Ag}^0$  en présence du  $\text{Sn}^{2+}$ , l'agglomération des atomes en amas colloïdaux puis sous forme de petits cristaux provoque une coloration de jaune au marron avec une bande d'absorption autour de 380 nm.

L'étude de la diffusion a été effectuée par la mesure de la teneur d'argent dans le verre afin d'estimer la valeur approximative du coefficient de diffusion moyen.

L'inspection de la couche de diffusion par microscope électronique à balayage donne une certaine estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion et permet de suivre l'évolution de sa structure en fonction des paramètres de traitement ;

D'un point de vue économique, nous avons essayé de changer les rapports de concentration afin d'obtenir des verres qui ont un même degré de coloration, avec des concentrations différentes en Ag dans le mélange pour rendre le coût acceptable.

Les catalogues associés à notre exemple sont .

# BIBLIOGRAPHIE



## Bibliographie

- [1]- **Abismaïl M.** « Traitement superficiel du verre par pulvérisation »  
Projet de Fin d'études ; juillet 1993.
- [2]- **Beggah N. EL-Alouani A.** « Traitement superficiel et coloration du verre »  
Projet de Fin d'études ; juin 1990.
- [3]- **Brada M.** « Traitement superficiel du verre par la méthode d'échange d'ions »  
Projet de Fin d'études ; juin 1983.
- [4]- **Budd S. M.** , Glass Technology, 227, 28, 1987
- [5]- **Chludzinski P.** « Ion exchange between soda-lime-silica glass and sodium nitrate-silver nitrate molten salts »  
physics and chemistry of glasses ; Vol 28 ; N°5 ; October 1987
- [6]- **Colnot P. Gallet G.** « Le verre et la céramique dans la technique du vide »  
Edition Eyrolles. Paris 1962
- [7]- **Djari D.** « Influence des traitements thermiques et chimiques sur résistance du verre plat »  
Projet de Fin d'études ; juin 1993.
- [8]- **Duran A., Fernandez Navarro J. M.**  
« Study of the coloring process in copper ruby glasses by optical and EPR spectroscopy »  
Journal of Materials Science 19 (1984) p 1468-1475.
- [9]- **Frischat G. H.** « Ionc-diffusion in Oxide Glasses »  
Tran Tech Publications ; Adermannsdorf ;  
SWITZERLAND 1975.
- [10]- **Frischat G. H.** « Simple method for the determination of ion-exchange profiles in glasses by micro-indentation tests »  
Journal of Non-Cristalline Solides 3 (1970) p 407-409
- [11]- **Gebhart V.F., Graff U.**  
« Beitrag zur Ver Flüchtigung Von alkalien ans flotglas »

- Glastechn. Ber 54 (1981) N°1 p 1-7
- [12]- **Guillemet C.** Pour la Science, Février 1988  
Saint-Gobain Recherche.
- [13]- **Kobayashi K.** « Optical and EPR studies on redox interaction layers of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^+$  ion diffusing into soda-lime glass »  
physics and chemistry of glasses Vol 20 ; N°2 ; April 1979.
- [14]- **Kobayashi K.** « Optical and NMR studies on Interdiffusion of silver in  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{R}_2\text{O}$  glasses »  
Journal of Non-Cristalline Solides Vol 62 ; 9-10 ; 1979.
- [15]- **Lajarte S. D.** « les verres colorés »  
L'actualité chimique ; 10 (1979) :30.
- [16]- **Lambert E., Lelong J.** « Incidence des traitements superficiels sur la résistance mécanique des verres »  
Silicates Industriels 1974 – 9.
- [17]- **Meistring, Frischat, hennicke.** « Silver and copper ion-exchange on glass »  
10<sup>th</sup> International Congress on Glass ; N°8 ,8-71, 8-78, 1974, Kyoto.
- [18]- **Peters V.E. Dietrichs J.** « Zur kinetik des silber-und kupfer-farbenenanstansches an silicatghäsern »  
Glastechn. Ber ; 53(1980) N°6 ; p 162-167
- [19]- **Piganiol P.** «Les industries Verrières » . DUNOD, Paris 1966
- [20]- **Rawson H.** « The calculation of transmission curves of glass stained by copper and silver compounds »  
physics and chemistry of glasses Vol 6 ; N°3 ; june 1965.
- [21]- **Sakka S. Kamiya K. and Kato K;**  
« incorporation of copper into glass by the Cu-Na ion exchange »  
Journal of Non-Cristalline Solides 52 (1982) p 77-90.
- [22]- **Saryoo P. S., Prasad G., Nath P.**  
« Absorption charecterristics of cupric ion in sodium alumino-borate glass »  
glass and ceramic bulletin Vol 25 N°1 ; 1978 ; p 38-42.
- [23]- **Scholze H.** « Le verre ». Institut du verre ; Paris 1980.
- [24]- **Sieger S.** « Chemical characteristics of float glass surface »

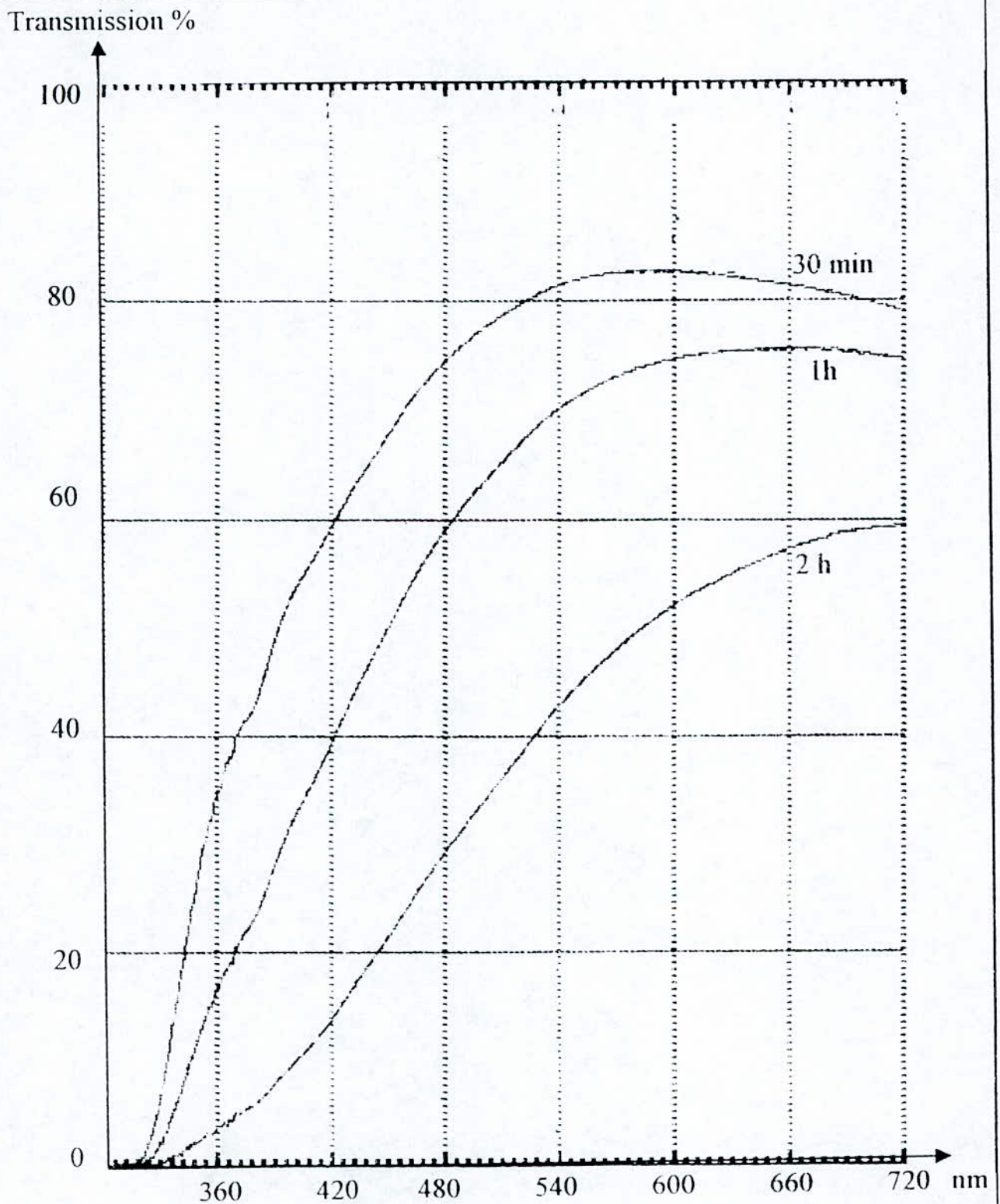


Journal of Non-Cristalline Solides 19 (1975) p 213-220 .

- [25]- **Varshneya A. K.** « Kinetics of ion exchange in glasses »  
Journal of Non-Cristalline Solides 19 (1975) p 355-365.
- [26]- **Williams H. P.** Glass Technology ; 34 ; 16 ; 1975.
- [27]- **Winnacker k. Kuchler L.** « Technologie minérale »  
tome IV ; Eyrolles ; Paris 1965.
- [28]- **Wridht R. D.** « Batch redox and color control »  
Glass Technology ; Vol 29 N°3 ; June 1988.
- [29]- **Yagoub F.** « Traitement superficiel du verre plat »  
Thèse de Magister ; Genie Chimique ; 1988.
- [30]- **Zarzycki J.** « Le verre et l'état vitreux »  
Masson ; Paris 1982.
- [31]- **Zarzycki J.** « Verres »  
Techniques d'Ingénieurs ; N° A 238.
- [32]- « Origin of absorption bands observed in the spectra of silver ion- exanged  
soda-lime-silica glass »  
Journal of American ceramic society 78 [10] p 2777-84 ; 1995
- [33]- **Rikuo Ota et Takashi Wakasugi**  
« A study on SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub>) bubble-forming kinetics in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
containing glass melt »  
Kyoto Institute of Technology 44 , march 1996.

# ANNEXES





**Figure V.4 :** *spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $AgNO_3$ .  $KNO_3$  (1/1) à une  $T = 350^\circ C$*

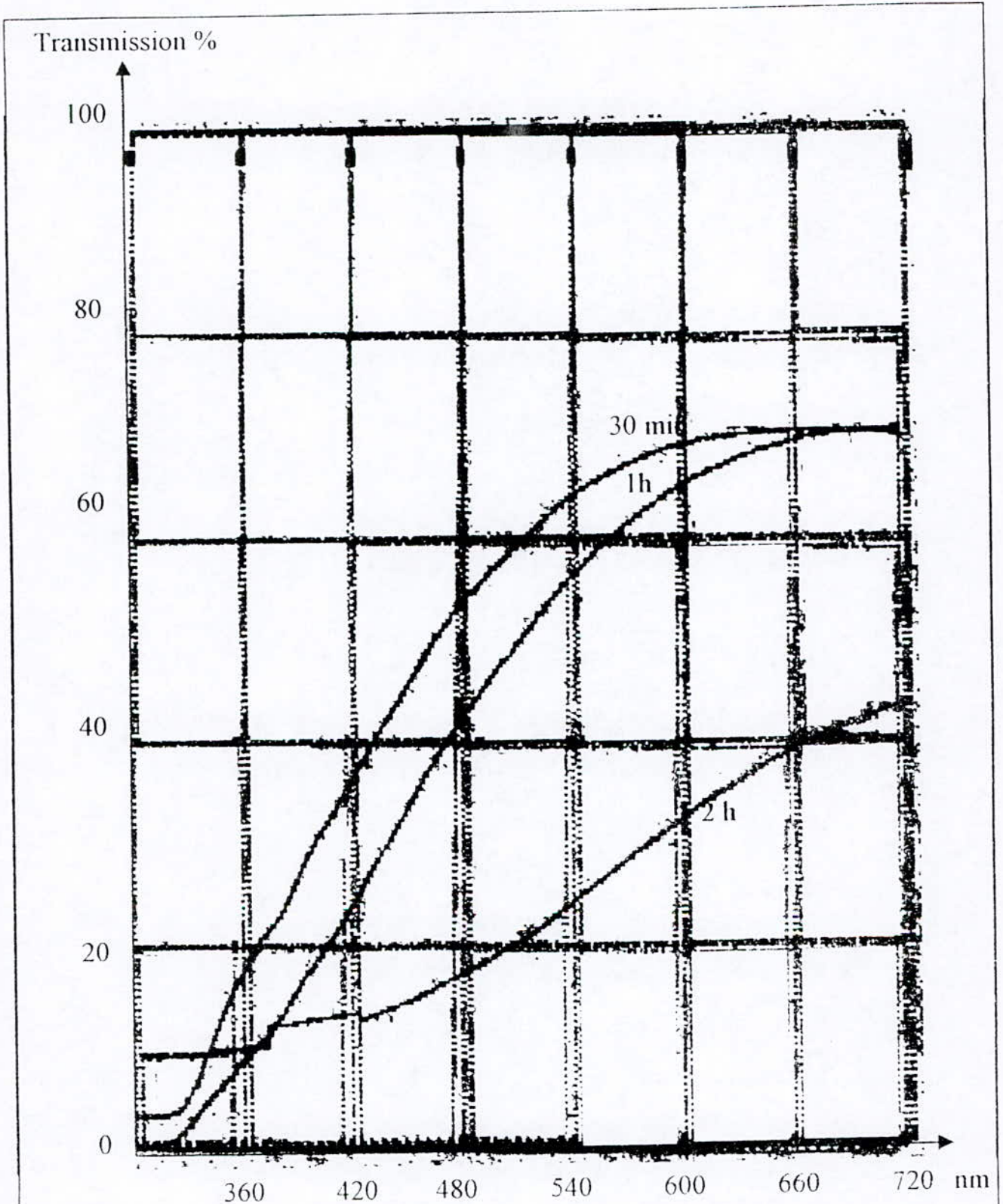


Figure V.5 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $AgNO_3$ ,  $KNO_3$  (1/1) à une  $T = 370^\circ C$



Transmission %

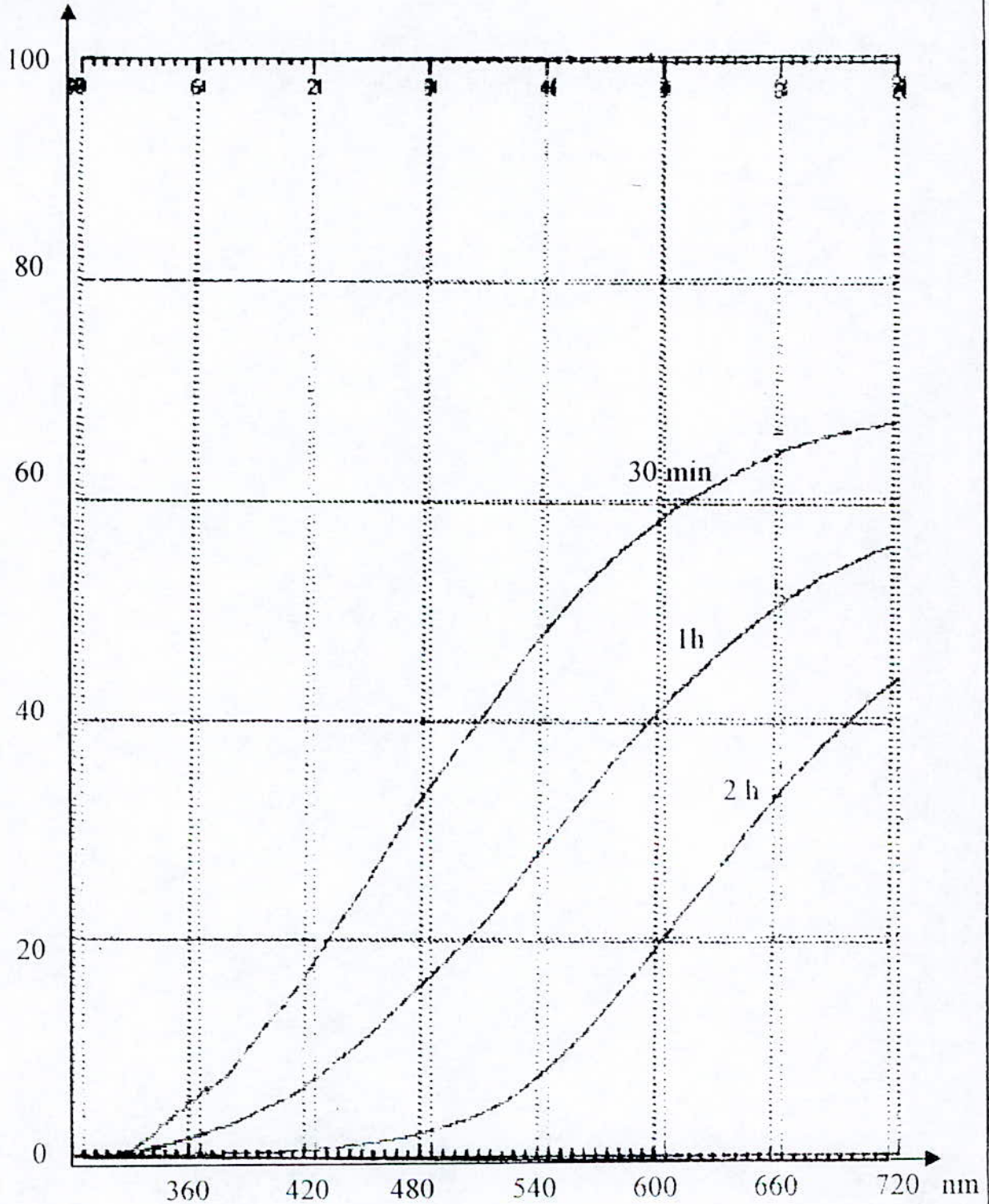


Figure V.6 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1:1) à une  $T$  390°C

Transmission %

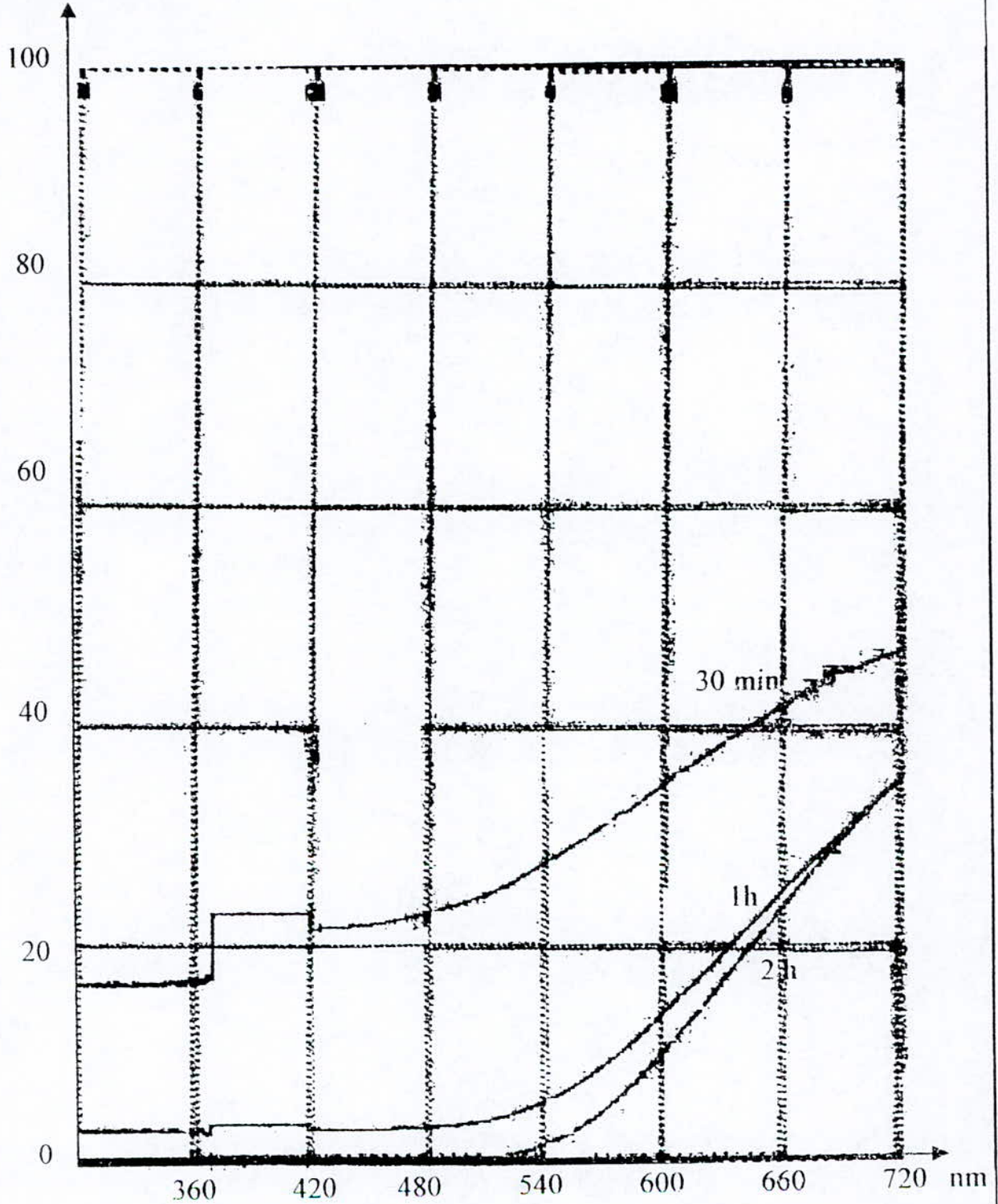


Figure V.7 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1/1) à une  $T = 430^\circ\text{C}$



Transmission %

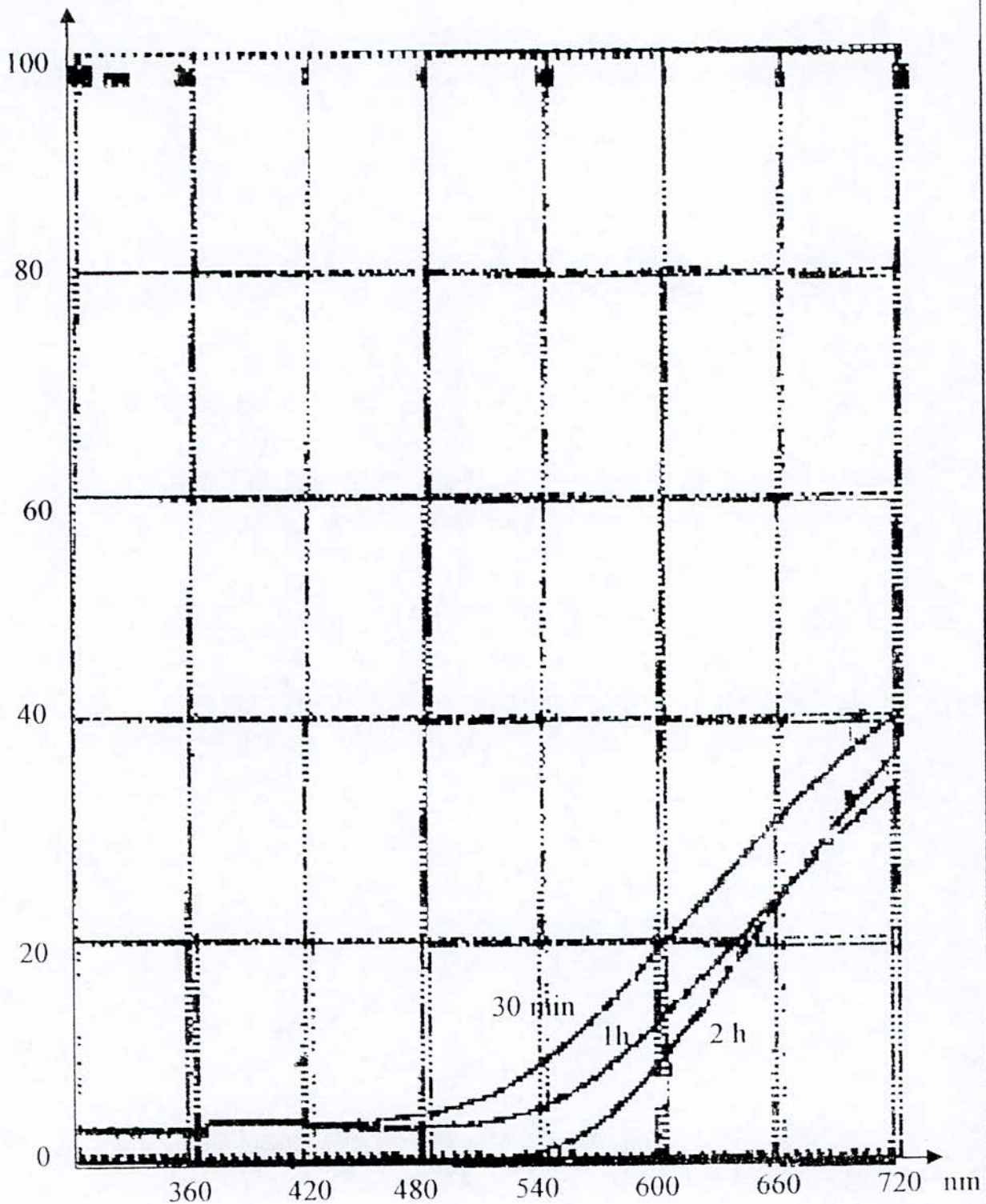
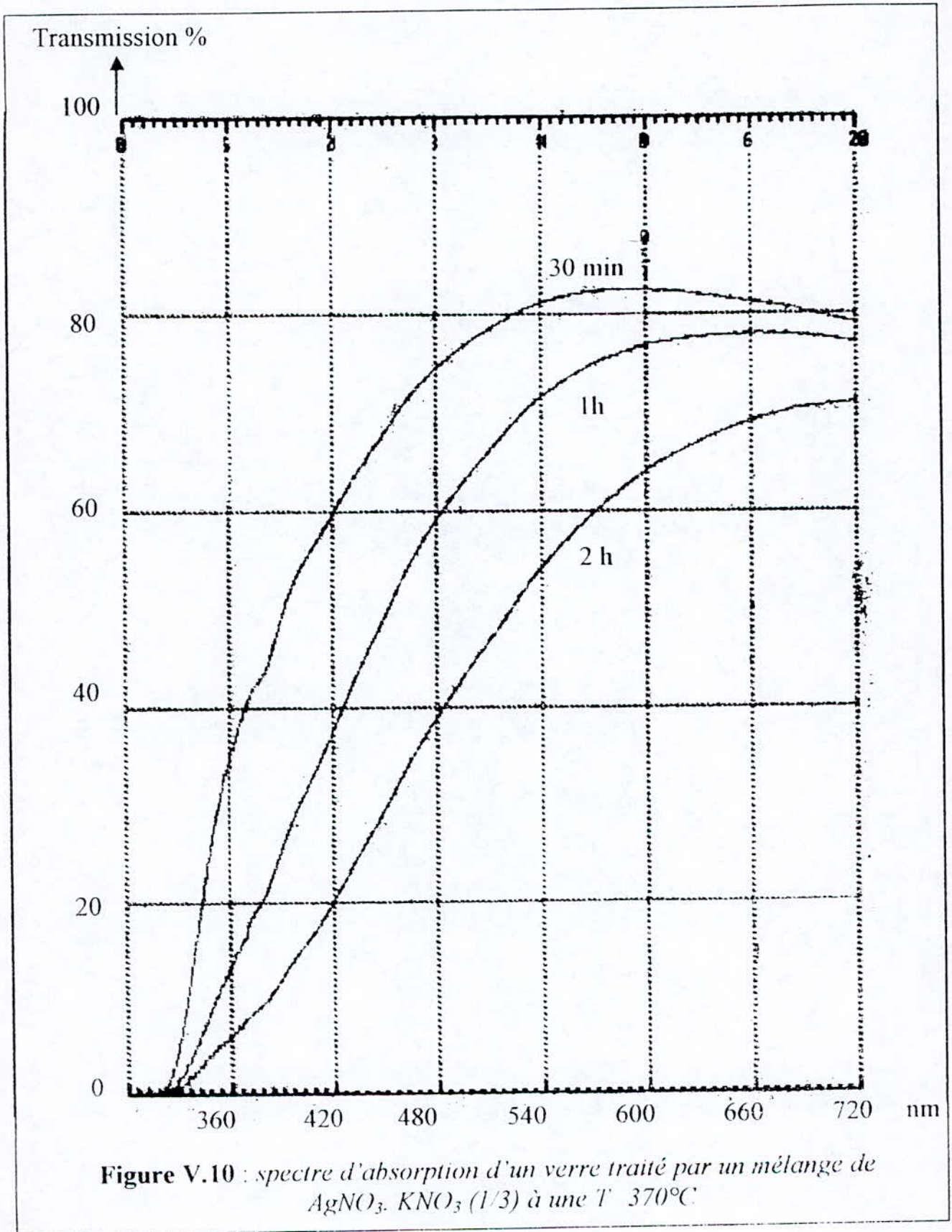
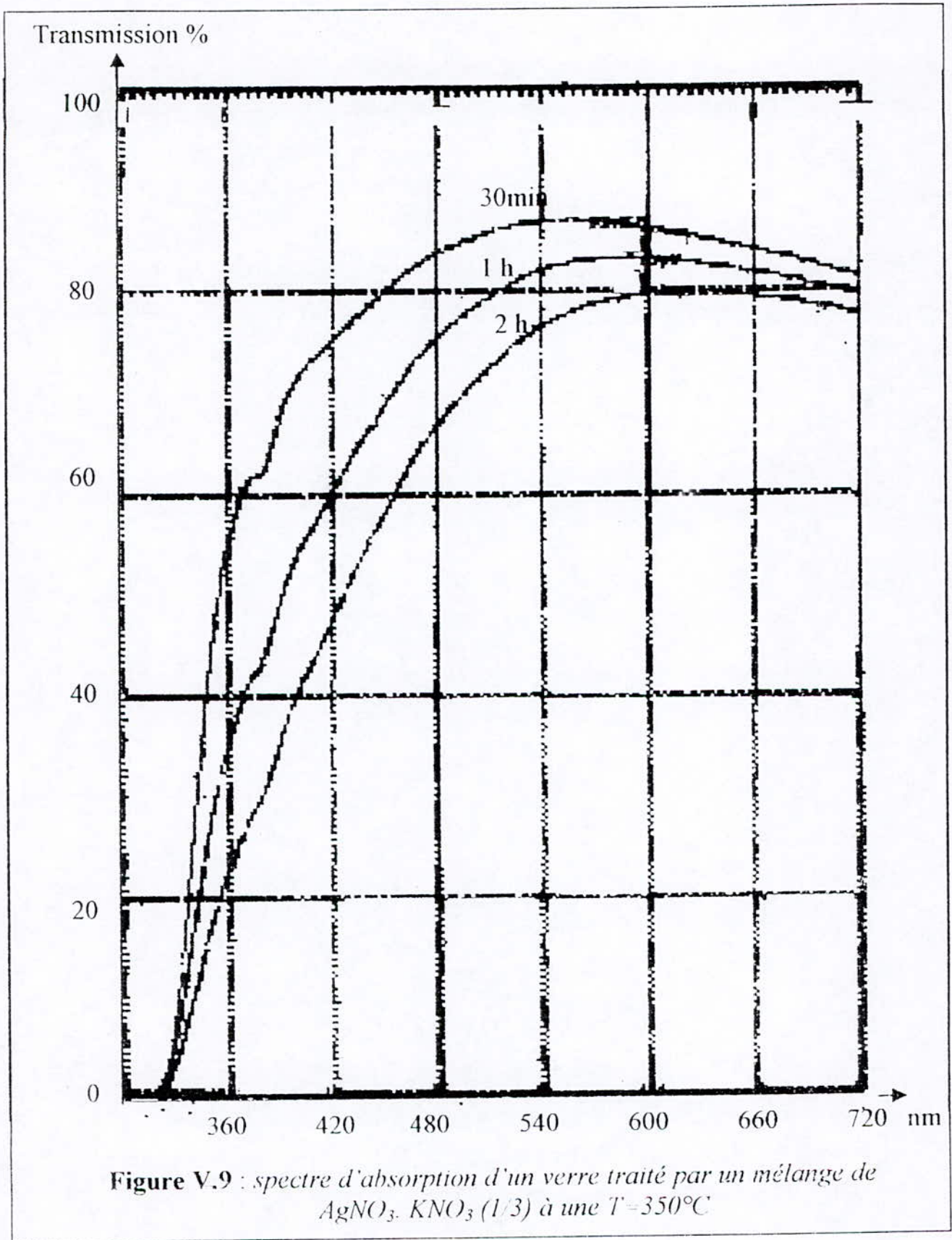


Figure V.8 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1/1) à une  $T = 450^\circ\text{C}$ .







Transmission %

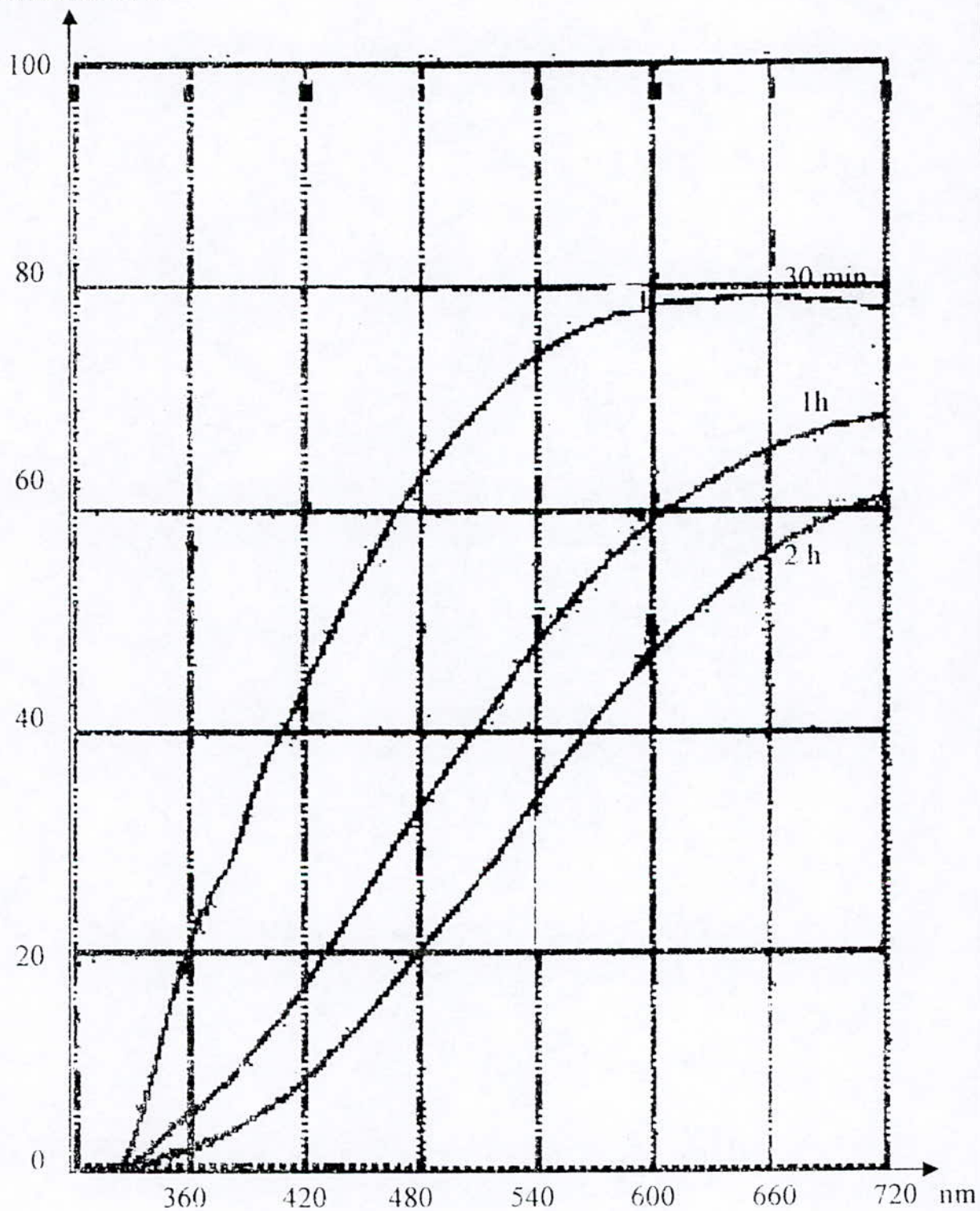


Figure V.11 : spectre d'absorption d'un verre traité par un mélange de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (1/3) à une  $T$   $390^\circ\text{C}$



## ملخص

المعالجة السطحية تسمح بتحسين و ترقية الخصائص الفيزيائية والفيزيو كيميائية للأدوات الزجاجية المصنوعة سابقا. دراستنا تتمحور حول:

- تحسين الخصائص الضوئية, الكيميائية و الميكانيكية و كذا دراسة الإنتشار على سطح الزجاج, وذلك باستعمال طريقة الأملاح الدائبة.
- تأثير طبيعة و تركيز الأملاح المعدنية, الحرارة و كذا الوقت أثناء المعالجة.

## Résumé

Les traitements superficiels permettent l'amélioration des propriétés physiques et physico-chimiques des objets verrières déjà concus. L'étude est basée sur :

- L'amélioration des propriétés optiques, chimiques et mécaniques ainsi l'étude de la diffusion sur la surface du verre, par l'utilisation de la méthode du sels fondus.
- L'influence de concentration, la température et le temps durant le traitement.

**mots clés:** verre, coloration, sels fondus, diffusion, Argent, Cuivre

## Abstract

Superficial treatments allow an improvement of physical and physico-chemical properties of glass containers already made. The work is based to:

- Unprove the optical, chemical and mechanical properties and study also the diffusion in glass surface, by utilisation of melten fond.
- influence of concentration, temperature and time of treatment.

**word key:** glass, coloration, melts found, diffusion, silver, copper