

وزارة التربية الوطنية  
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Genie Chimique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

Traitement superficiel  
du verre par pulvérisation

Proposé par :

M<sup>me</sup> F. YAGDUB

Etudié par :

M. ABISMAIL

Dirigé par

M<sup>me</sup> F. YAGDUB

PROMOTION Juin 93

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDE

*SUJET*

*TRAITEMENT SUPERFICIEL DU  
VERRE PAR PULVERISATION*

Proposé et dirigé par :

M<sup>me</sup> F. YAGOUB

Etudié par :

M. ABISMAL

PROMOTION : JUIN 93

E.N.P. 10, Avenue Hacen Badi El-Harrache Alger

REMERCIEMENTS

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

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

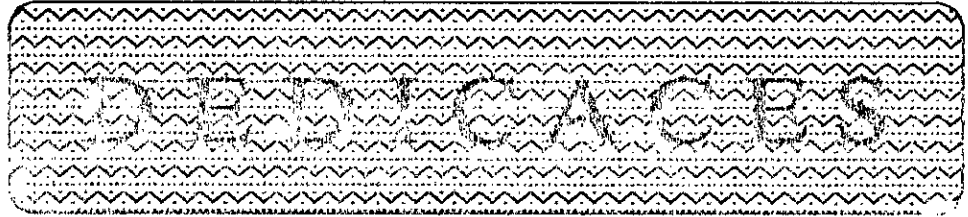
J'adresse l'expression de toute ma reconnaissance à M pour avoir accepté de présider ce jury. Ainsi que tous les membres de jury.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mr M. HAMIDOUCHE, chargé de cours à l'Université de Sétif, pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire, de son aide très précieuse et sans lequel les essais mécaniques n'auraient pas été possibles.

J remercie également toute l'équipe de ce même laboratoire, et particulièrement Mr S.BOUZIDE, Mr M.BOUAOUADJA et le technicien Hacem pour leurs disponibilités.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr BEDJA, Directeur de l'unité de contrôle des médicaments à l'Institut Nationale de la Santé Publique qui m'a reçu dans son laboratoire, ainsi que Mr H. SELMOUNE, qui m'ont bénéficié les possibilités d'analyse optique sur le spectrophotomètre UV/visible.

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



- A la mémoire de mon père
- A ma mère
- A mes frères et soeurs
- A mes amis

*Mohamed*

--- SOMMAIRE ---

	page
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
INTRODUCTION.....	5
I- GENERALITES.....	6
II- ETAT DE SURFACE.....	7
III- TRAITEMENTS SUPERFICIELS.....	8
III.1- Traitements superficiels à froid.....	8
III.1.1- Dépolissage.....	8
III.1.2- Traitement de coloration.....	9
III.2- Traitements à chaud.....	10
III.2.1- La trempe thermique et chimique.....	10
IV- REVETEMENT.....	12
IV.1- Revêtement organique "cold end".....	12
IV.2- Revêtement inorganique "hot end".....	13
V- REVETEMENT OXYDO-METALLIQUE DU VERRE.....	14
V.1- Mécanisme de formation des revêtements oxydo- métalliques.....	15
V.2- Méthodes d'étude du revêtement oxydo-métallique.....	17

PARTIE EXPERIMENTALE

I- OBTENTION DU REVETEMENT POUR DIFFERENTS OXYDES METALLIQUES.	19
I.1- Appareillages et produits.....	19
I.2- Conditions opératoires.....	21
I.3- Revêtements obtenus.....	22
II- TESTS OPTIQUES.....	25
II.1- Etude de coloration.....	25
II.2- Etude spectroscopique.....	25
II.3- Influence des paramètres.....	36
II.3.1- Influence de la température.....	36
II.3.2- Influence de la concentration.....	3
III- TESTS CHIMIQUES.....	44
III.1- Attaque acide.....	44
III.2- Attaque basique.....	45
III.3- Influence de l'attaque acide et basique sur la coloration.....	4
IV- TESTS MECANIQUES.....	45
IV.1- Etude de la résistance mécanique.....	54
IV.2- Influence des paramètres.....	60
IV.2.1- Influence de la charge.....	6
IV.2.2- Influence de la température.....	6
IV.2.3- Influence de la concentration.....	6
V- CONCLUSION.....	7
BIBLIOGRAPHIE.....	7

## INTRODUCTION :

Depuis longtemps, les mécanismes de la technologie verrière sont restés énigmatiques; ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que débute véritablement l'interaction étroite entre la recherche scientifique et l'industrie verrière.

Entre autres, les traitements superficiels permettent l'amélioration des propriétés physiques et physico-chimiques de la surface des objets de verre déjà modelés.

Dans l'industrie sont bien connus, les revêtements oxydo-métalliques qui donnent aux verres plats une grande résistance mécanique et thermique, ainsi qu'une bonne conductivité électrique. En raison de leur absorption sélective dans la région visible du spectre lumineux, ils peuvent donner des colorations caractéristiques lors de leur dépôt sur la surface de verre.

Dans le présent travail, nous avons procédé à un revêtement oxydo-métallique, à base de fer, cuivre et cobalt dans le but d'améliorer certaines propriétés superficielles du verre plat, notamment les propriétés optiques, chimiques et mécaniques.

Le verre étudié est un verre plat silico-sodo-calcique type verre à vitre provenant de l'entreprise nationale E.N.A.V.A.

Nous avons également étudié l'influence de la température de traitement et de la concentration sur chacune des propriétés.

PARTIE  
THEORIQUE



## I- GENERALITES :

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens et les plus couramment utilisés. Ses applications ont été toujours limitées à cause de sa fragilité, posant aux chercheurs un défi qui longtemps a semblé impossible à relever.

Plusieurs techniques de traitement superficiel du verre ont été effectuées, pour y remédier et qui lui donner une plus grande résistance mécanique, chimique et thermique.

D'autres méthodes étaient pour des buts optiques, soit à améliorer la réflexion, ou à les introduire comme des protecteurs aux rayons énergétiques ou solaires.

Le moyen le plus ancien consiste à prélever une partie de l'énergie des liaisons atomiques des régions internes (sans défauts) pour la transférer aux régions périphériques, où se trouvent les défauts concentrateurs de contrainte. Ce transfert d'énergie qui empêche la propagation des fissures superficielles, se fait par voie thermique ou chimique [1].

En 1930, la compagnie de Saint-Gobain mettait au point dans ses laboratoires un procédé de trempe de feuilles de verre au cours duquel le refroidissement rapide est réalisé par soufflage d'air, en triplant ainsi la résistance mécanique [1].

Le renforcement du verre par échange ionique permet de quintupler la résistance mécanique du verre, mais compte tenu du coût relativement élevé du procédé, ses applications sont actuellement limitées aux produits de haute technologie, notamment dans le domaine aérospatial.

Un second type de démarche pour limiter la fragilité consiste non pas à renforcer la peau du verre par apport d'énergie élastique mais plutôt à la protéger par des revêtements qui réduisent la naissance et la croissance des défauts superficiels [1].

## II- ETAT DE SURFACE :

La surface de verre est le siège des interactions avec l'environnement, la composition du verre, les modes de fusion et de formage imposent des conditions initiales, à partir des quelles les couches superficielles évoluent.

La couche superficielle comprend une zone qui peut s'étendre jusqu'à une profondeur de 10 $\mu$  et plus. Les propriétés physico-chimiques dans cette zone peuvent subir des variations rapides du verre [2].

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

En présence des solutions aqueuses, l'attaque est souvent minimale mais elle peut provoquer une dégradation très importante des couches superficielles; c'est ainsi que cette résistance peut atteindre en pratique des valeurs très faibles. L'attaque chimique du verre peut être diminuée, soit en appauvrissant les couches superficielles en alcalins, soit en protégeant la surface par des traitements appropriés [3].

La résistance mécanique, quant à elle, est liée à l'état de surface, à la durée de l'application de la charge et à l'environnement; elle est déterminée par la répartition spatiale des fissures sur la surface [4]; sous l'effet des contraintes et des efforts de cisaillement, la résistance diminue fortement.

En effet, les techniques de renforcement de la surface sont diverses, elles permettent de varier dans un large domaine les propriétés du verre indépendamment de la composition chimique et de l'épaisseur du verre, notamment les propriétés mécaniques, chimiques et optiques.

Ces traitements ont subi une évolution rapide avec le développement des méthodes d'analyses modernes, particulièrement les méthodes d'analyse spectroscopiques et optiques.

### III- TRAITEMENTS SUPERFICIELS :

Les traitements superficiels appliqués au verre ont généralement pour objet de modifier ses propriétés, indépendamment de sa composition chimique.

Certains traitements ont la possibilité de faire varier l'aspect physique du verre, alors que d'autres modifient la nature chimique des couches superficielles.

La température est le paramètre le plus important dans l'application de certains traitements. Les différentes méthodes de traitements sont classées en deux catégories selon ce paramètre à savoir : traitements superficiels à froid et à chaud.

#### III.1- Traitements superficiels à froid :

Ce sont des méthodes classiques. Elles ont des applications limitées par la fragilité du verre; parmi lesquelles on peut citer :

##### III.1.1- Dépolissage :

Le dépolissage s'effectue soit par sablage, soit par attaque aux vapeurs d'acide [5].

Bien que d'autres techniques de métallisation ont pour but d'obtenir des dépôts en surface conducteurs sur le verre, elle ont pris un développement considérable dans les industries électroniques et électriques [5].

### III.2- Traitements superficiels à chaud :

Les traitements superficiels à chaud font intervenir la température; qu'elle doit être voisine de la température de ramollissement; parmi ces traitements nous citons :

#### III.2.1- La trempe thermique et chimique :

Il existe deux types de trempe : la trempe thermique et la trempe chimique.

Pour la trempe thermique, les pièces de verre portées à une température voisine de la température de transformation de verre sont brusquement refroidies, soit par un jet d'air qui est le procédé le plus courant, soit par immersion dans l'huile, ce qui fige les couches superficielles qui se mettront en compression lorsque les couches internes plus longues à se refroidir, se figeront et se contracteront à leur tour [6]. Le degré de cette trempe dépend de la température initiale de la pièce de verre, et de la vitesse avec laquelle la chaleur est évacuée de la surface après la trempe [2].

On obtient par ce traitement une amélioration de la résistance à l'abrasion, au choc mécanique et ainsi qu'au choc thermique. Par contre on ne peut pas effectuer des usinages de la pièce après l'opération. Parfois la présence des défauts sur la surface de verre limite les effets de la trempe thermique [5].

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.

Plusieurs procédés sont offerts pour les verres silico-sodocalcique parmi lesquels le renforcement par soudure, la désalcalinisation et l'échange ionique.

La soudure de verre ou procédé Schott, est l'un des procédés les plus anciens; il consiste à faire souder une couche superficielle ayant un coefficient de dilatation plus faible sur le verre, les couches superficielles seront mises en compression, en renforçant par cette voie la surface du verre [2].

L'échange ionique est le procédé le plus moderne et le plus utilisé, il consiste à immerger la pièce de verre dans un bain de sel fondu, ce qui provoque des échanges ioniques superficiels où les cations alcalins du verre diffusent depuis la surface vers le bain salin, ils sont remplacés par les cations de sel fondu cheminant en sens inverse [2].

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, qui est limitée par la durée du traitement par échange ionique [7].

Le recuit est un procédé identique à celui de la trempe thermique, sauf qu'est ici suivi d'un refroidissement lent et progressif. Ce qui permet aux couches intérieures de se refroidir à une vitesse identique à celle des couches superficielles; le recuit peut être introduit pour réduire ou annuler les effets de la trempe ou même de détruire les tensions enregistrées à la suite d'un travail mécanique [5].

D'autres méthodes permettent de modifier sensiblement les propriétés mécaniques, chimiques et optiques particulièrement. Elles consistent à synthétiser un revêtement à base d'oxydes sur la surface du verre par voie chimique à des températures élevées.

#### IV- REVETEMENT :

Durant les trente dernières années, des méthodes économiques intéressantes ont été développées pour le traitement superficiel du verre, elles sont basées sur l'utilisation de fines couches de revêtement organiques et inorganiques.

Toutefois, et pour aussi longtemps que le verre existe, les revêtements ont été dans un but décoratif. Ce n'est qu'après que le revêtement a été appliqué pour d'autres buts fonctionnels, à savoir une meilleure performance dans leur utilisation comme produits d'emballage et conteneurs de stockage des aliments ou des produits pharmaceutiques. D'où il apparaît que le revêtement est désigné à améliorer la manipulation des verres lors des opérations fonctionnelles, et pour empêcher des dommages ou les frottements durant n'importe laquelle de ces opérations et aussi pour améliorer la résistance du verre; de sorte qu'il est moins probable de casser ou même s'il se brise, que la dispersion est minimale [8].

##### IV.1- Revêtement organique "cold end" :

Les revêtements organiques consistent à des composants organiques, tels que les cires, polyéthylène, acide oléique... ils sont en forme d'émulsion.

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

Dans un processus développé plus récemment, les objets en verre passent à travers une lame d'acide oléique à une température 100 à 130°C, ils reçoivent un film lubrificateur insoluble dans l'eau, sur la surface extérieure [9].

#### 2- Revêtement inorganique "hot end" :

Le revêtement hot end a connu un développement énorme vers les années soixante, l'idée de ce traitement de surface du verre par la vapeur de métal a été mise en oeuvre dès 1940 quand le revêtement a été employé pour obtenir des objets décoratifs par le dépôt des couches d'oxyde sur la surface de verre [8].

Toutefois, il est possible de procéder à un traitement contenant un revêtement hot end de la surface avant le recuit, lors de fabrication et un revêtement cold end directement après; ce procédé est destiné à augmenter l'adhérence du revêtement et d'obtenir des surfaces lisses avec une grande résistance [9].

Dans l'industrie, sont bien connus les procédés de revêtement hot end, qui donnent aux verres une grande résistance thermique et mécanique, ainsi qu'une bonne conductivité électrique; plusieurs oxydes ont une transmission dans le visible du spectre de lumière, c'est ce qui explique la création d'une coloration caractéristique lors de leur dépôt sur la surface du verre [9].

D'autres démarches ont pour objet de limiter la fragilité et consistent à protéger la surface du verre par des revêtements hot end qui réduisent les agressions mécaniques ou chimiques limitant ainsi la naissance et la croissance des défauts superficiels [10]

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

## V- REVETEMENT OXYDO-METALLIQUE DU VERRE :

Les revêtements oxydo-métalliques sont surtout utilisés sur des verres plats à usage de vitres, vitrines,... [3]

Ils sont destinés à améliorer principalement les propriétés optiques. Ils sont obtenus sous l'effet de la température qui doit être élevée pour favoriser la synthèse de revêtement, mais ne doit pas dépasser la transformation vitreuse.

Le revêtement oxydo-métallique à l'oxyde d'étain a fait l'objet de plusieurs travaux, notamment, les traitements de surface du verre plat, avec  $\text{SnCl}_4$  à l'état vapeur et  $\text{SnCl}_4$  dans l'acétate de butyle pulvérisé à des températures 450-650°C ont été réalisés par BUDD [12]. L'examen des paramètres influençant sur le revêtement obtenu par les vapeurs  $\text{SnCl}_4$  a été étudié par WARD [13].

Il a obtenu une amélioration appréciable de la résistance des revêtements aux frottements. D'autres applications de ce revêtement sur des bouteilles, suivi par un revêtement organique, afin d'assurer une lubricité de ces bouteilles et de les protéger contre les dommages mécaniques, ceci a été fait par WILLIAMS [9].

Actuellement, sur la base du revêtement oxydo-métallique sont créés de nombreux types de verre de construction et d'autres applications techniques, ce sont des verres conducteurs électriques, protecteurs contre la chaleur, transparents sélectivement et réfléchissant dans le visible [14].

On classe généralement les revêtements oxydo-métallique selon leurs utilités industrielles ou selon leurs natures chimiques. Certains revêtements oxydo-métalliques sont appliqués aux verres plats, lui assurant une couleur qui est due à une absorption dans le visible du spectre lumineux.



Il existe plusieurs méthodes d'obtention des revêtements oxydo-métalliques dont les plus usitées sont :

- Traitement de la surface du verre préalablement chauffée, par pulvérisation de la solution de sel métallique.
- Immersion du verre préalablement chauffé dans une solution de sel fondu.
- Traitement du verre préalablement chauffé, par des vapeurs facilement hydrolysées "méthode de pyrolyse".
- Oxydation d'une couche métallique déposée par évaporation ou par poussierage cathodique du métal sous vide.

Relativement aux autres méthodes, la méthode de pulvérisation présente plusieurs avantages :

- Rapidité du processus
- Moindres exigences de préparation de la surface du verre
- Simple appareillage
- Possibilité d'exercer en même temps la pulvérisation et le recuit [14].

#### V.1- Mécanisme de formation des revêtements oxydo-métallique :

Sous l'effet de la température, les solutions de sel métallique pulvérisées, donnent formation des oxydes qui se déposent sur la surface du verre. Alors comme conditions initiales, les sels métalliques ne doivent pas donner avec le solvant des produits gazeux ou des précipités et ne s'hydrolysent pas dans la solution aqueuse à la température ambiante [14].

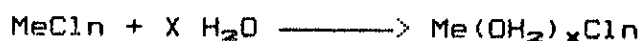
Plusieurs examens ont été effectués par JANDLEIL [11], montrent la nature chimique et la structure des dépôts d'oxyde de fer et de cobalt sur la surface du verre plat.

En effet, par des analyses diffraction X, il a été constaté qu'un traitement du verre plat, par une solution de sel de cobalt dans l'acide 2-ethyl-hexanoïque à 650°C donne la formation des oxydes de cobalt  $CO_3O_4$  avec quelques traces de  $CO_2O_3$ . Dans d'autre traitement analogue avec une solution de chlorure ferrique hexahydraté dans l'acétate de butyle à la même température, conduit aussi à la formation des oxydes ferriques et ferreux.

Avec des examens plus approfondis, il a montré que l'oxygène des oxydes ainsi formé provient seulement de l'atmosphère environnante. Ce qui lui permet de suggérer un mécanisme de synthèse des dépôts d'oxydes, traduit par la décomposition de sel métallique au moment où la solution arrive sur la surface chaude, en libérant du métal qui s'oxyde immédiatement dans l'atmosphère ambiante pour former des oxydes métalliques [11].

D'autres chercheurs ont proposé un schéma de synthèse des revêtements oxydométalliques par pulvérisation sur la surface du verre chaude, ce mécanisme est schématisé dans le cas de sel chlorure comme suit [14] :

1ère étape :

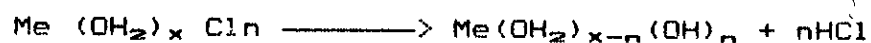


Me : est l'atome de métal

X : nombre de coordonnance du métal

2ème étape :

Les ions hydrogénés formés à partir de la dissociation de l'eau réagissent avec les anions du sel et se séparent du complexe.



### 3ème étape :

Sous l'action de la température, les complexes sont déshydratés



### 4ème étape :

L'hydroxyde du métal est dissocié avec formation de l'oxyde métallique.



Par conséquent, et comme une seconde condition initiale, le solvant doit présenter une chaleur de vaporisation convenable, afin d'assurer une quantité relativement importante de métal sur la surface.

## V.2- Méthodes d'étude du revêtement oxydo-métallique :

Plusieurs méthodes ont été inventées pour mesurer l'épaisseur du revêtement, en utilisant des techniques chimiques; actuellement, ce sont des techniques optiques les plus communément utilisées; bien que d'autres sont destinées à tester l'adhérence de revêtement, entre autres, celle qui est basée sur des essais de rayage, elle consiste à introduire des charges progressivement croissantes sur la surface traitée jusqu'à ce que le revêtement se détache, cette charge critique sera prise comme mesure de l'adhérence de revêtement [9]. D'autre est basée sur l'attaque à l'acide fluorhydrique, la durée de l'attaque et la concentration de l'acide permettent ainsi de comparer qualitativement l'adhérence des revêtements; cette adhérence ne dépend pas de l'épaisseur de la couche mais davantage de la nature du substrat et des traitements ultérieurs, le recuit par exemple [11].

PARTIE  
EXPERIMENTALE

Durant cette étude on cherche à améliorer les propriétés superficielles du verre plat, à savoir les propriétés optiques, chimiques et mécaniques.

Les plaques de verre sont traitées par les solutions de sels métalliques par la méthode de pulvérisation dans le but d'obtenir un bon revêtement de la surface.

L'aspect de la structure est d'abord apprécié visuellement. Ensuite, une analyse spectrophotométrique UV visible, qui donne l'enregistrement des spectres d'absorption, peut déterminer les bandes d'absorption et confirmer ainsi les couleurs des revêtements obtenus.

Les tests de la résistance chimique par attaque acide et basique, permet d'une part d'examiner l'effet de revêtement oxydo-métallique sur la résistance chimique; d'autre part, de voir l'action de l'attaque sur les centres de coloration, et ce par l'enregistrement des spectres d'absorption des échantillons attaqués chimiquement.

La résistance mécanique quant à elle a été en grande partie testée par la microdureté; d'autres essais mécaniques (dureté, la résistance à la flexion, à la traction, ont été effectués.

### I.1- Appareillage :

Nous avons utilisé les appareils suivants :

- Four électrique 1000°C marque HERAUS-MR170
- Etuve électrique -100°C de marque HERAUS-LKTFU
- Balance électronique de marque SARTORIUS
- Pistolet à peinture électrique AIRLESS
- Spectrophotomètre UV visible PU 8710 de marque PHILIPS
- Microduromètre Néophot 21 de marque

Produits utilisés :

Les sels métalliques utilisés pour la synthèse du revêtement ont été choisis selon la bibliographie et leur disponibilité :

1- Sels de Cobalt :

Acétate de Cobalt II tétrahydraté	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Chlorure de Cobalt II hexahydraté	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de Cobalt II hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de Cobalt II	$\text{CoSO}_4$ .

2- Sels de Cuivre :

Acétate de Cuivre II monohydraté	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chlorure de Cuivre I	$\text{CuCl}$
Chlorure de Cuivre II	$\text{CuCl}_2$ .
Nitrate de Cuivre II trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de Cuivre II pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3- Sels de Fer :

Chlorure de Fer II tétrahydraté	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Chlorure de Fer III hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de Fer III nonohydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de Fer II	$\text{FeSO}_4$ .

4- Sels d'étain :

Chlorure d'étain II bihydraté	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Chlorure d'étain IV pentahydraté	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

5- Sels de Nickel :

Acétate de Nickel II	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
Chlorure de Nickel II hexahydraté	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de Nickel II hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
Sulfate de Nickel II trihydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Solvants utilisés :

- Alcool éthylique
- Alcool méthylique
- Eau distillée
- Acétate de butyle

I.2- Conditions opératoires :

Le but de cette première partie est par le biais des tests préliminaires des différents sels métalliques dont nous disposons de chercher ceux qui lors de leur dépôt sur la surface du verre préalablement chauffée, donnent des résultats satisfaisants, c'est-à-dire une uniformité et une adhérence de revêtement.

La solution de sel métallique est obtenue par dissolution d'une certaine masse de ce sel dans chaque mélange équivolumique, des solvants pris 2 à 2 [14]. Dans l'acétate de butyle on fait dissoudre uniquement le chlorure de Fer III, hexahydraté. [11]

Le traitement se fait sur un verre plat silico-sodo-calcique type verre à vitre de l'E.N.A.V.A, sous forme de plaquettes 50 X 50 mm<sup>2</sup>, l'épaisseur étant de 3 mm, un nettoyage adéquat de ces plaques a été effectué par un détergent, puis dégraissées à l'alcool à brûler, et enfin séchées dans l'étuve à une température de 70°C environ.

La plaque de verre sur laquelle va s'effectuer le revêtement est chauffée dans un four électrique jusqu'à 600°C, pendant 10 minutes environ. On retire ensuite la plaque du four et très vite on l'arrose au moyen d'un pistolet à peinture par la solution du sel métallique de concentration 100g/l, durant un temps de 15 secondes environ, qui sera maintenu constant au cours de tous les essais [14].

Difficultés rencontrées au cours de la préparation des solutions :

A- Certains sels sont peu solubles dans les trois mélanges de solvants utilisés; pour des concentrations de 100g/l, même pour 50g/l, il s'agit notamment de :

Acétate de Cuivre II	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Acétate de Nickel II	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Sulfate de Nickel II	$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de Fer II	$\text{FeSO}_4$

B- L'altération de certains sels métalliques pendant leur stockage et l'apparition d'une phase liquide qui surnage le sel :

Nitrate de Fer III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Chlorure d'étain IV	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Le résultat des essais effectués avec ces sels sont regroupés dans le tableau I :

Tableau I : Tests de revêtement par différents sels métalliques avec les effets observés.

Sel métallique	Quantité (g)	H <sub>2</sub> O ml	Ethanol ml	Méthanol ml	Résultats observés
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Bon revêtement
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Bon revêtement
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Bon revêtement
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Bon revêtement
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Bon revêtement
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Bon revêtement



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{FeSO}_4$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{CuCl}_2$	10	50	50	0	Bon revêtement
$\text{CuCl}_2$	10	50	0	50	Bon revêtement
$\text{CuCl}_2$	10	0	50	50	Bon revêtement
$\text{CuCl}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Bon revêtement
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Bon revêtement
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Bon revêtement
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Bon revêtement
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	50	0	50	Pas de résultat
$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	0	50	50	Pas de résultat
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	50	50	0	Pas de résultat
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	100 ml d'acétate de butyle			Bon revêtement

Vu la non disponibilité de l'alcool méthylique et de l'acétate de butyle, avec des quantités suffisantes, nous a obligé à limiter notre travail avec l'alcool éthylique et l'eau distillée seulement, après ces tests préliminaires.

En résumé, après cette première partie, et sous les conditions opératoires citées précédemment, nous pouvons dire que seuls les sels métalliques suivants donnent des résultats satisfaisants, lors de leur dépôt sur le verre :

- Le chlorure de Fer III hexahydraté dans le mélange des solvants et dans l'acétate de butyle.

- Chlorure de Fer II tétrahydraté	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Acétate de Cobalt II tétrahydraté	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate de Cuivre II trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de Cuivre II	$\text{CuCl}_2$

Les couleurs qui en découlent par les revêtements obtenus par ces sels métalliques sont respectivement : le jaune-orange, l'ambree claire, jaune d'or, le gris-violet, ambree-grise et ambree-grise claire.

Ces derniers sels ont été alors retenus pour l'étude expérimentale proprement dite.

Nous avons lors refait les dépôts, pour ces sels et ce pour huit échantillons de verre chauffés, à la température  $600^\circ\text{C}$ ; traités durant 15 secondes, par une solution de ces sels de 100g/l avec un débit de  $0,13 \text{ mg/cm}^2$ .

Nous avons aussi étudié l'influence de la température initiale de la plaque de verre sur les revêtements obtenus par le chlorure ferrique hexahydraté et le chlorure cuivrique, ainsi que la concentration du sel pour le chlorure ferrique hexahydraté.

## II- TESTS OPTIQUES :

### II.1- Etude de la coloration :

L'examen visuel des plaques de verre obtenues lors du traitement : préchauffée à 600°C arrosée avec une solution de sel métallique de 100g/l, durant 15 secondes, montre une couleur jaune-orangée pour le chlorure ferrique hexahydraté, jaune d'or pour le chlorure ferreux tétrahydraté, ambrée grise pour le nitrate cuivrique trihydraté, ambrée grise claire pour le chlorure cuivrique et grise violette pour l'acétate de cobalt tétrahydraté.

L'enregistrement des courbes d'absorption a permis de confirmer les colorations observées.

### II.2- Etude spectrophotométrique :

Les spectres d'absorption optiques sont obtenus avec un spectrophotométrique UV visible PU-8710, en donnant le pourcentage de transmission en fonction des longueurs d'onde dans le visible variant de 300 à 800 nm.

Nous avons tout d'abord présenté le spectre d'absorption du verre non traité, puis celui du verre trempé thermiquement comme étant des spectres de référence, en effet nous les avons tracés avec chaque spectre des verres revêtus.

Le spectre d'absorption du verre non traité présente une bande d'absorption environ de 380nm, cette bande est attribuée à une présence prédominante des ions ferriques sur les ions ferreux dans le verre [15,16].

Dependant, la trempe thermique donne naissance à une deuxième bande d'absorption plus intense autour de 400nm; l'effet de la trempe sur son apparition semble-t-il pas discuté, néanmoins, sa présence a été toujours due aux ions ferreux [15].

### II.2.1- Coloration par le fer :

La présence simultanée des ions ferreux et ferriques dans les matières premières formateurs du verre, en faibles teneurs donne une teinte verdâtre caractéristique de ce verre [15].

Dependant, la coloration des verres par le fer s'avère plus difficile à interpréter, ceci est dû au fait que le fer peut être non seulement di- et trivalent, mais qu'il peut, aussi pour chacune des valences, avoir la coordinence 4 ou 6 [17].

Le spectre d'absorption donné par un verre traité par le chlorure ferrique hexahydraté montré à la figure II-1 présente une bande d'absorption un peu large, autour de 380nm qui colore le verre en jaune-orangé. Bien que le revêtement à base de chlorure ferreux tétrahydraté fait apparaître une absorption à la même zone que celle du fer ferrique autour de 380nm, la coloration qui en découle est de jaune d'or (figure II-2).

Cette bande est rarement observée dans la coloration par le fer; certains auteurs l'attribuent au fer ferrique [15], d'autres la considère qu'elle est dû à la présence d'oxyde de fer III qui présente une bande d'absorption maximale à 440nm [19].

Nous avons considéré la bande d'absorption 380nm environ, une caractéristique des verres revêtus par le fer; elle sera utilisée pour le tracé de la densité optique en fonction de la concentration.

### II.2.2- Coloration par le cuivre :

Nous avons observé sur le spectre enregistré à la figure II-3 d'un verre traité par le nitrate de cuivre trihydraté, une bande d'absorption à 420nm environ; la couleur donnée par ce revêtement est ambrée-grise.

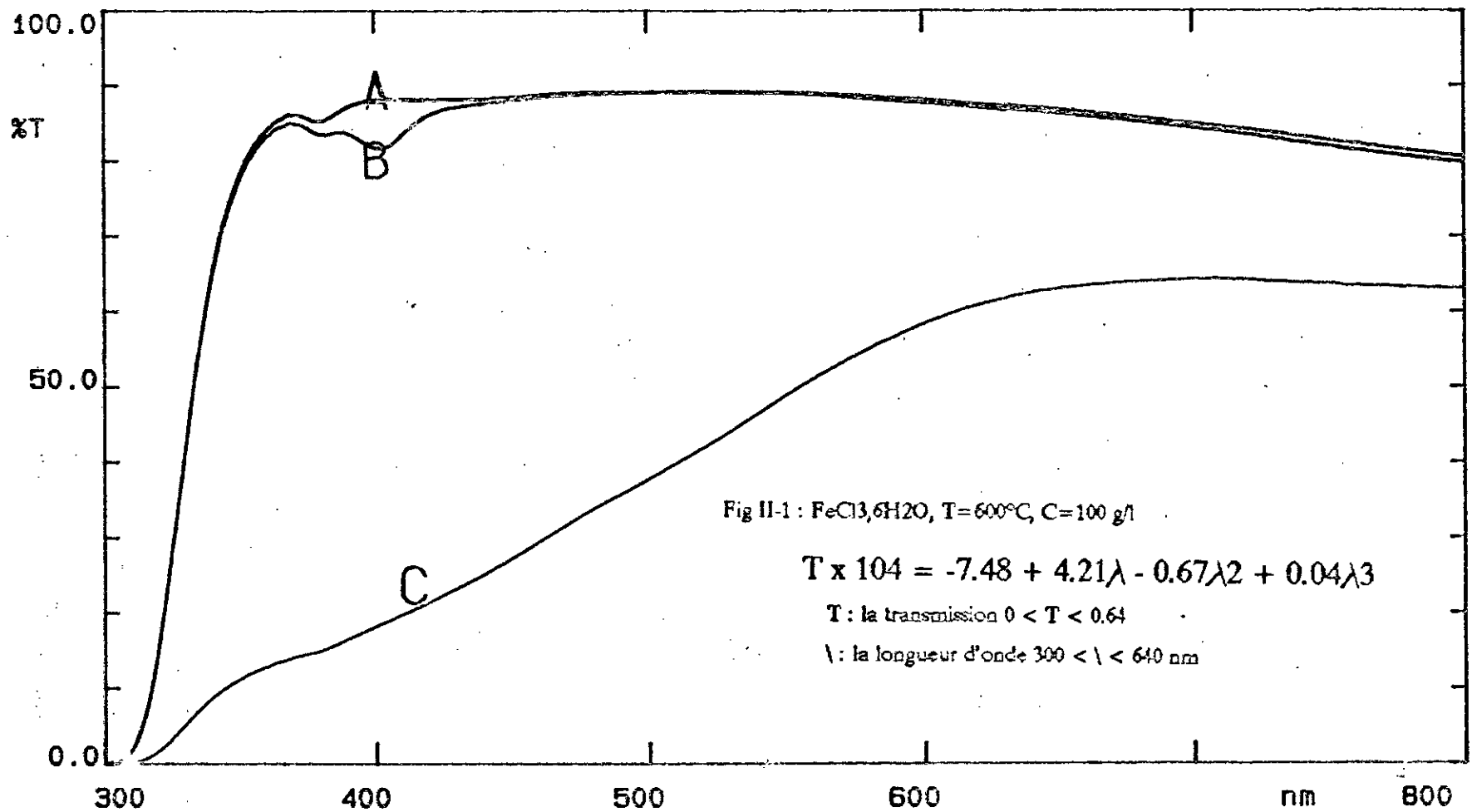


Fig II-1 : FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, T=600°C, C=100 g/l

$$T \times 104 = -7.48 + 4.21\lambda - 0.67\lambda^2 + 0.04\lambda^3$$

T : la transmission 0 < T < 0.64

λ : la longueur d'onde 300 < λ < 640 nm

Filename: ECH 5/6/7      Scanned at: 09:55:42      Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm      Data Int: 0.8nm      Speed : 2000 nm/

Memo: TS=15SEC, TP=600C, A: VV NON TRAITE, B: VV TREMPE THER,  
 . VV, FECL3, 6H2O C=100G/L

Operator: INSP

FIG 111

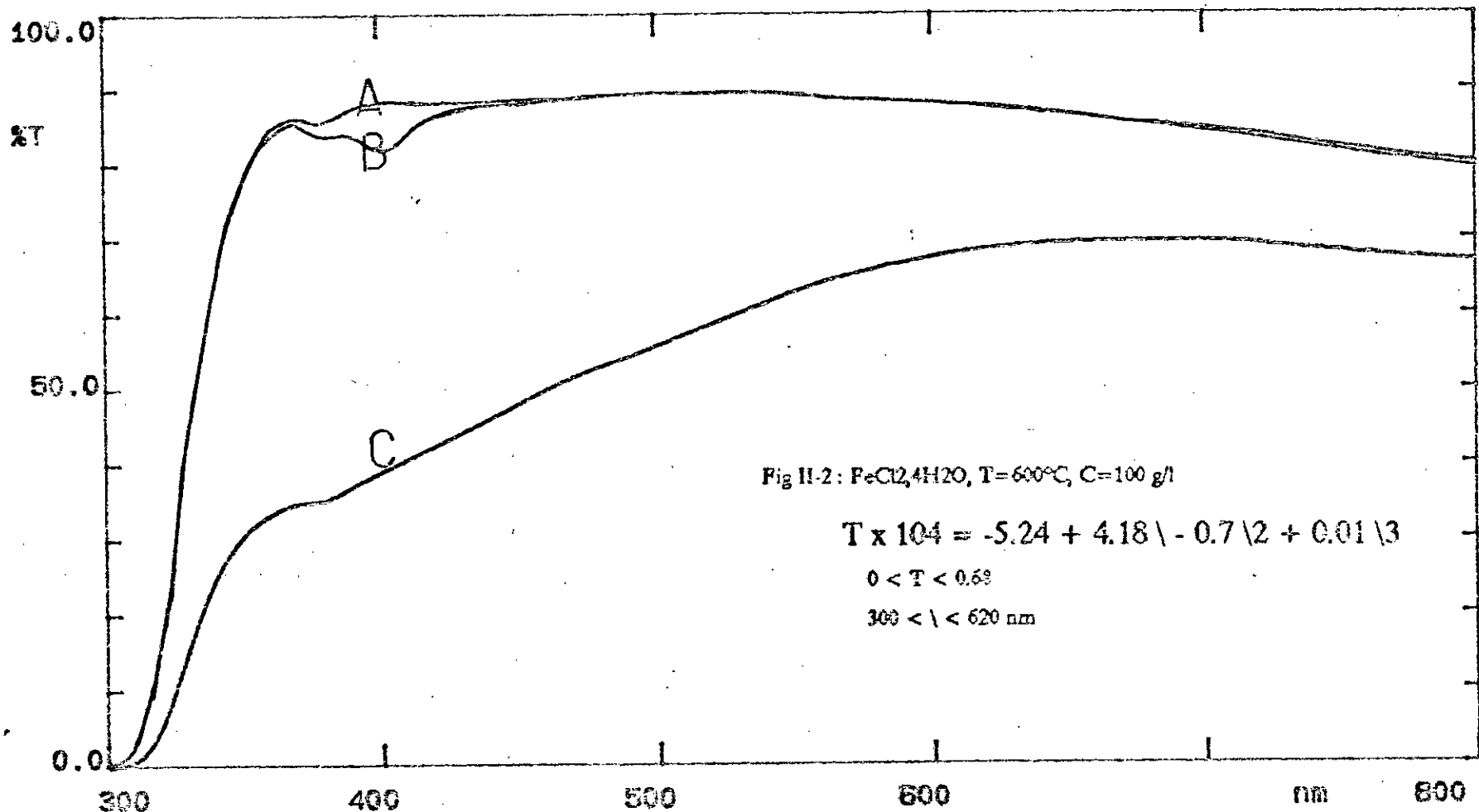


Fig II-2:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $C=100 \text{ g/l}$

$$T \times 10^4 = -5.24 + 4.18 \lambda - 0.7 \lambda^2 + 0.01 \lambda^3$$

$$0 < T < 0.69$$

$$300 < \lambda < 620 \text{ nm}$$

-29-

Filename:

Scanned at: 11:05:43

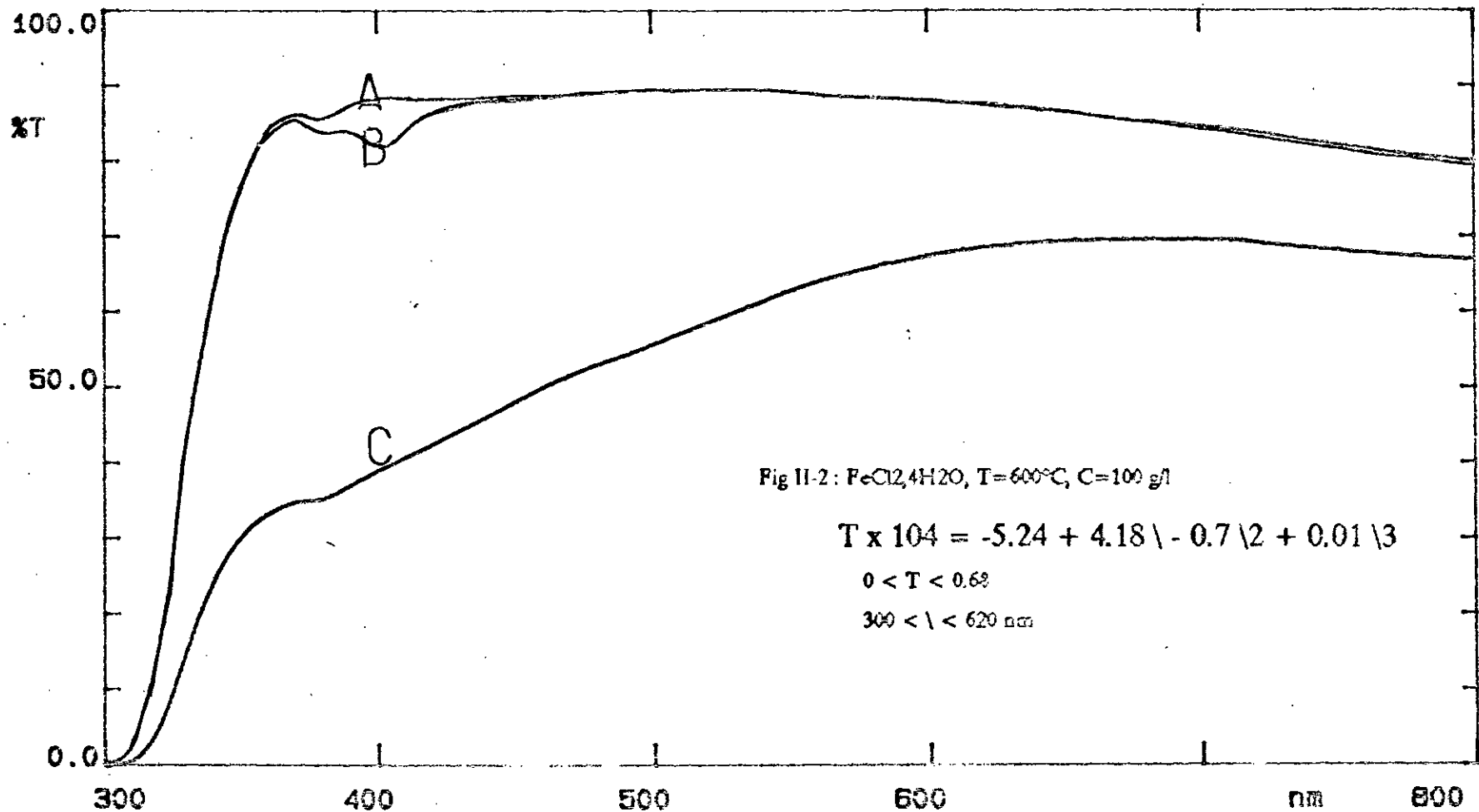
Date: 24-05-93

Bandwidth: 2.0 nm

Data Int: 0.8nm

Speed : 2000 nm/

Memo:  $T_s=15^\circ$ ,  $T_p=600^\circ$ ,  $100 \text{ g/L}$ ; A: VV Nontraité ; B: VV Traité ther  
C: VV  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

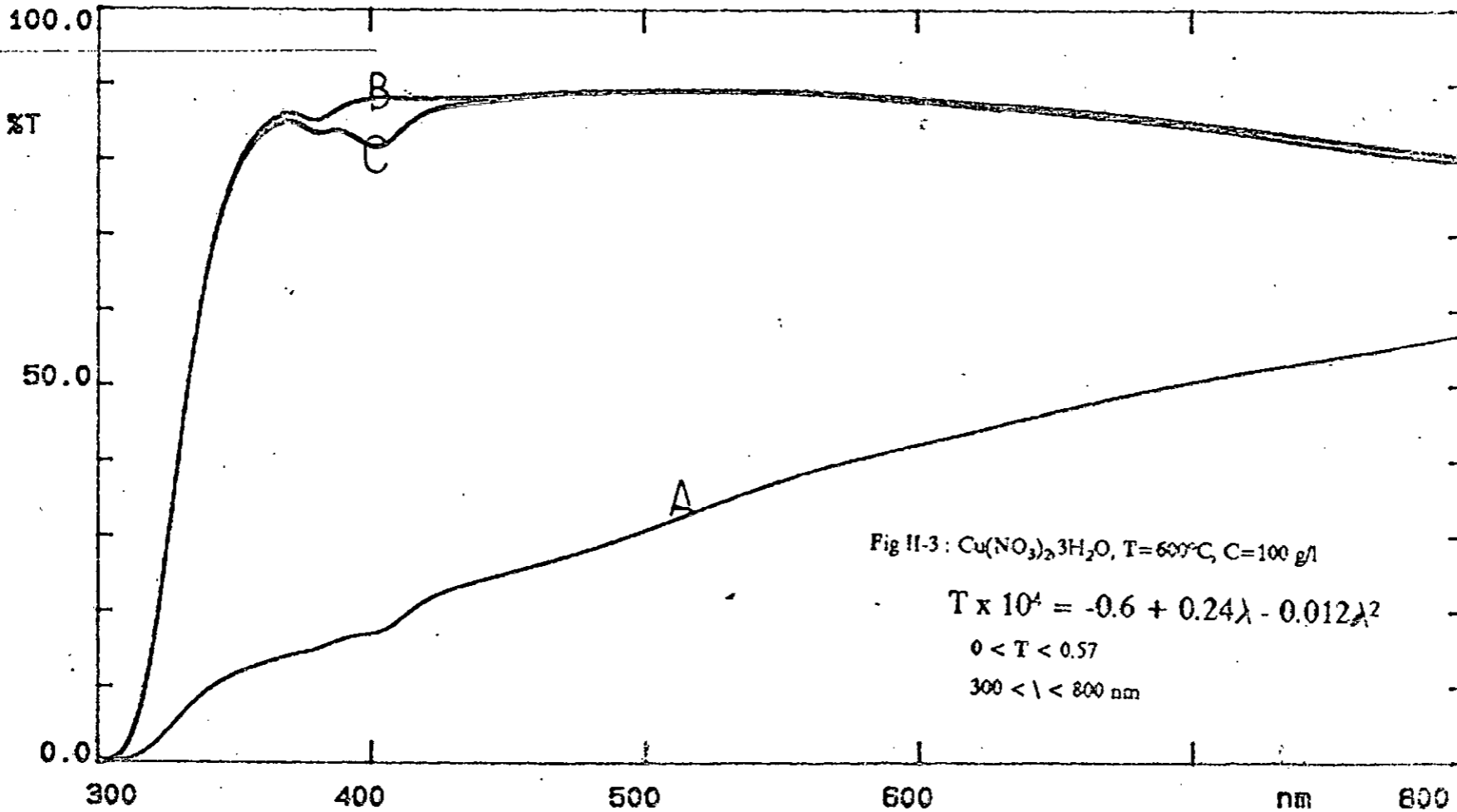


-29-

Filename: Scanned at: 11:05:43 Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm Date Int: 0.8nm Speed : 2000 nm/

Memo:  $T_s=15 \text{ s}$ ;  $T_p=600^\circ\text{C}$ ;  $100 \text{ g/L}$ ; A: VV Nontraité ; B: VV Trempé ther  
 C: VV  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Operator:



300 400 500 600 nm 800

Filename: ECHT 1/6/7 Scanned at: 10:04:44 Date: 24-05-93

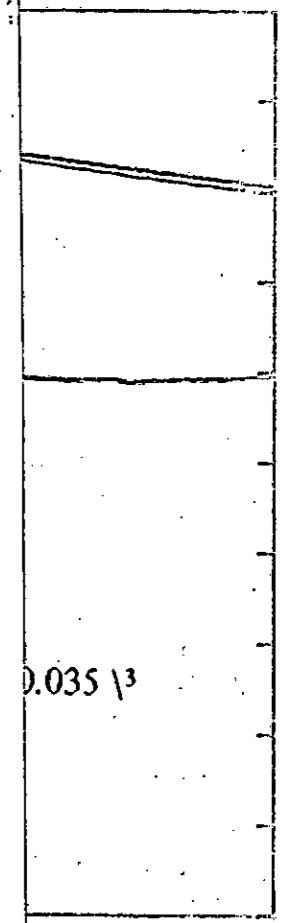
Bandwidth: 2.0 nm Data Int: 0.8nm Speed : 2000 nm/

Memo: TS=15SEC, TP=600 C A: VV CU (NO3) 2, 3H2O B: VV NON TRAITE  
 TR C: VV TREMPE THER. C=100g/l

Operat:

FIG II-3

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

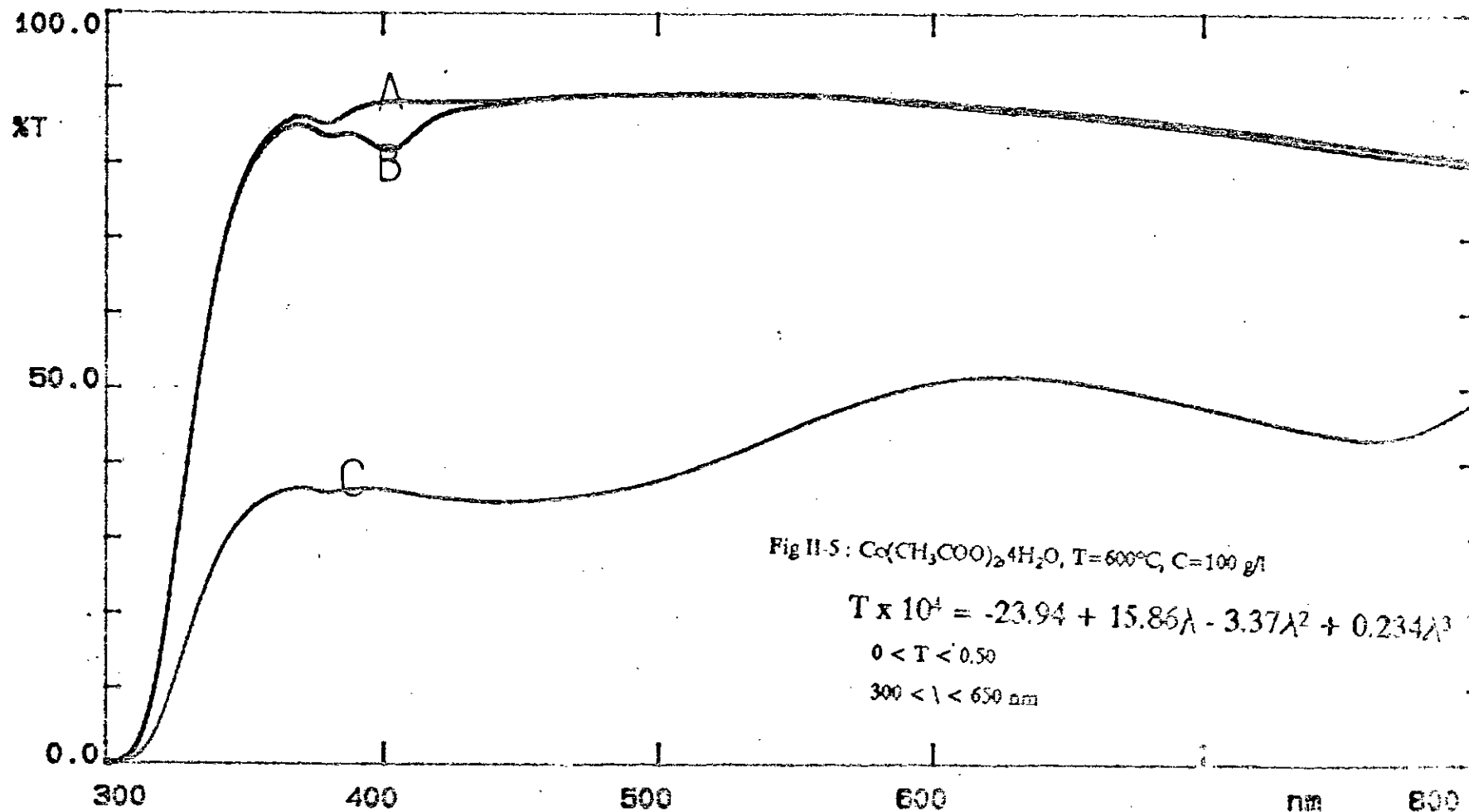


nm 800

24-05-93

: 2000 nm/





300                      400                      500                      600                      nm                      800

Filename: ECHT 3/6/7                      Scanned at: 10:04:44                      Date: 24-05-93

Bandwidth: 2.0 nm                      Data Int: 0.8nm                      Speed : 2000 nm/

Mem: TS=15SEC, SP=500 C A: VV NON TRAITE B: VV TREMPE THER  
 .C: VV CO (CH3COO) 2.

Operator:

Cette bande a été observée dans plusieurs verres d'oxyde contenant le  $\text{CuO}$ , son origine reste relativement à discuter [20]; autre auteur l'attribue au cuivre monovalent [21]; certains d'autres estiment qu'elle peut être due à la transformation de  $\text{Cu}^{++}$  en  $\text{Cu}^+$ , [15].

Dependant, le chlorure cuivrique porte au verre une bande d'absorption, illustrée par la figure II-4, elle est autour de 380nm, en donnant une couleur ambrée-grise claire.

Il semble que ces bandes obtenues par le verre traité au cuivre sont dues au déplacement de la bande d'oxyde de cuivre.

Nous avons considéré donc l'absorption autour de 400nm, pour caractériser les verres traités par le cuivre.

### II.2.3- Coloration par le cobalt :

Le spectre d'absorption des plaques de verre revêtues par le cobalt présenté à la figure II-5, montre deux bandes d'absorption, une bande intense à 460nm et l'autre moins intense à 780nm environ la coloration obtenue par ce sel est grise-violette, qui est différente de celle qui colore les verres en volume. La coloration en volume obtenue par le cobalt est bleue foncée; elle donne une absorption plus intense environ de 600nm due à l'oxyde  $\text{CoO}_2$  [17].

Nous avons pris la bande d'absorption 460nm, pour caractériser les verres revêtus par le cobalt.

En résumé, les revêtements oxydo-métalliques donnent des colorations importantes aux verres. En raison de leur absorption à des longueurs d'onde faibles dans le visible, ils peuvent avoir application large dans le cadre de protection; en effet les verres

traitements par le fer et le cuivre peuvent être introduits dans la protection contre les rayonnements énergétiques (longueurs d'onde faibles) et solaires. La réflexion importante des verres revêtus par le cobalt donne avantage pour qu'elles soient utilisées dans l'élaboration de miroirs semi-réfléchissants et des verres décoratifs.

### II.3- Influence des paramètres :

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le revêtement oxydo-métallique, à savoir la température, et ce pour les sels chlorure ferrique et cuivrique, puis l'effet de la concentration du sel chlorure ferrique.

#### II.3.1- Influence de la température :

Nous avons maintenu constant les paramètres opératoires : le temps de traitement est de 15 secondes, la concentration de sel est de 100g/l; nous avons fait varier la température de 500 à 620°C.

Il convient de signaler que les valeurs données de température sont des valeurs repérées, car quand les plaques sont retirées du four et arrosées le plus rapidement possible; il y a une chute de la température et c'est réellement à la température atteinte juste avant l'arrosage que le traitement commence à se faire. Cette température réelle n'a pu être mesurée.

Expérimentalement, les revêtements obtenus à différentes températures deviennent moins opaques, de structure de plus en plus fine avec l'augmentation de la température.

En effet, pour une température élevée proche à celle de la transformation vitreuse, il y aura plus d'oxyde métallique diffusé à la surface [1], et une réduction importante à l'état métallique, qui sont responsables de la coloration du verre, et par conséquent le verre devient moins transparent.

Par contre, à des faibles températures, il se forme des dépôts sur la surface, avec une structure rugueuse, ce qui favorise une augmentation de la réflexion.

Ceci a été confirmé par les spectres d'absorption dans le visible donnés à la figure II-6 et II-7, obtenus par les revêtements au chlorure ferrique et cuivrique respectivement.

### II.3.2- Influence de la concentration :

A une température 600°C et pendant un temps de 15 secondes, nous avons fait varier la concentration de la solution de sel chlorure ferrique hexahydraté entre 0 et 100g/l.

Visuellement, les plaques traitées de cette façon montrent une augmentation de la transmission avec la diminution de la concentration, et elles deviennent de plus en plus claires. Ces résultats ont été confirmés à la figure II-10 par les spectres d'absorption dans le visible enregistrés.

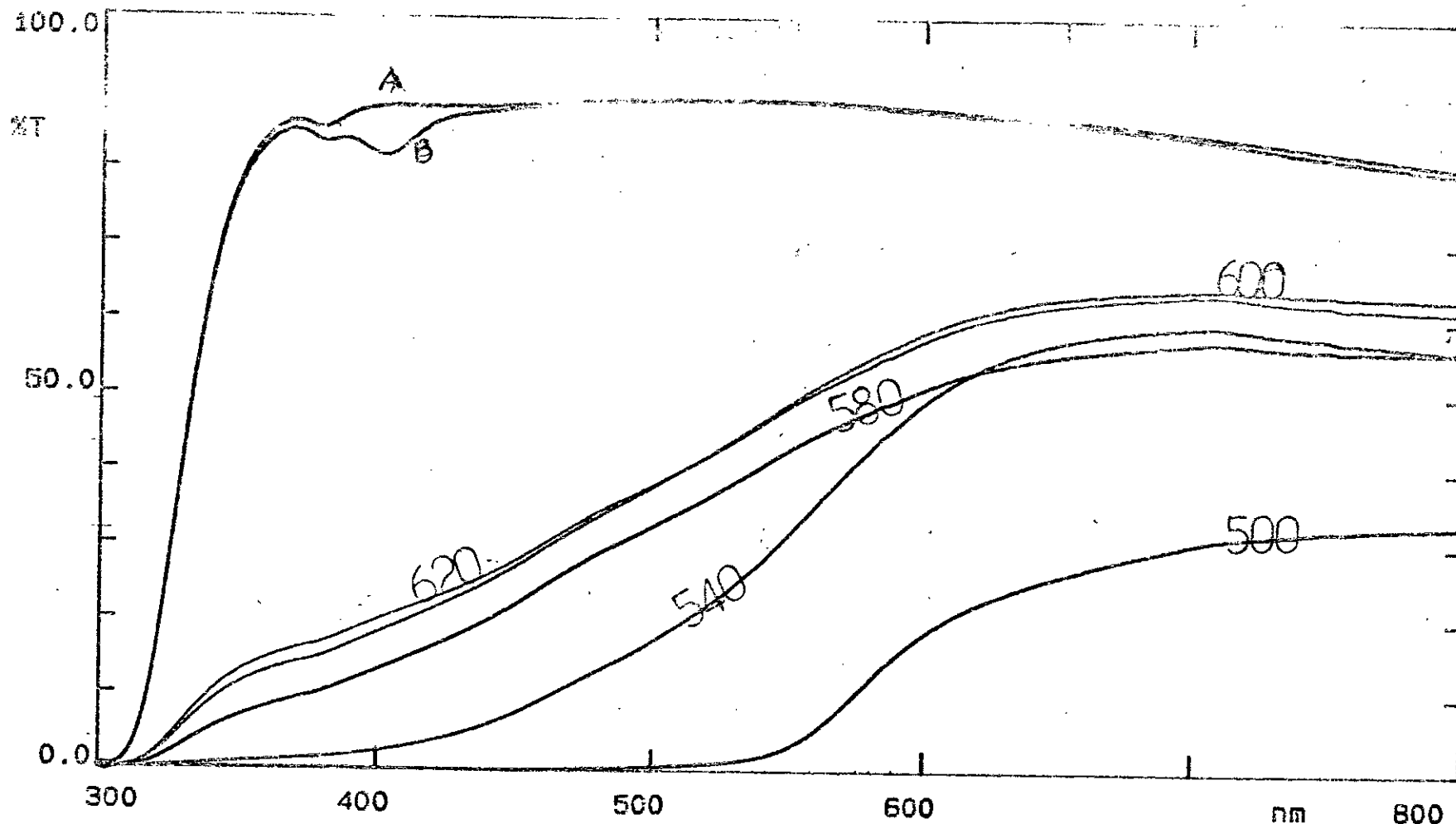
Pour mieux voir l'influence qu'exerce la concentration sur la transmission, nous avons tracé la courbe de transmission en fonction de la concentration à la longueur d'onde 400nm, présentée à la figure II-11.

Nous avons ainsi calculé les densités optiques à partir de la transmission pour différentes concentrations, sachant que la relation qui relie la densité optique et la transmission est donnée par :

$$D.O = \text{Log} \frac{1}{T}$$

Avec D.O : Densité optique

T : Transmission



Filename: ECH 5/6/7  
 Bandwidth: 2.0 nm

Scanned at: 09:55:42  
 Data Int: 0.8nm

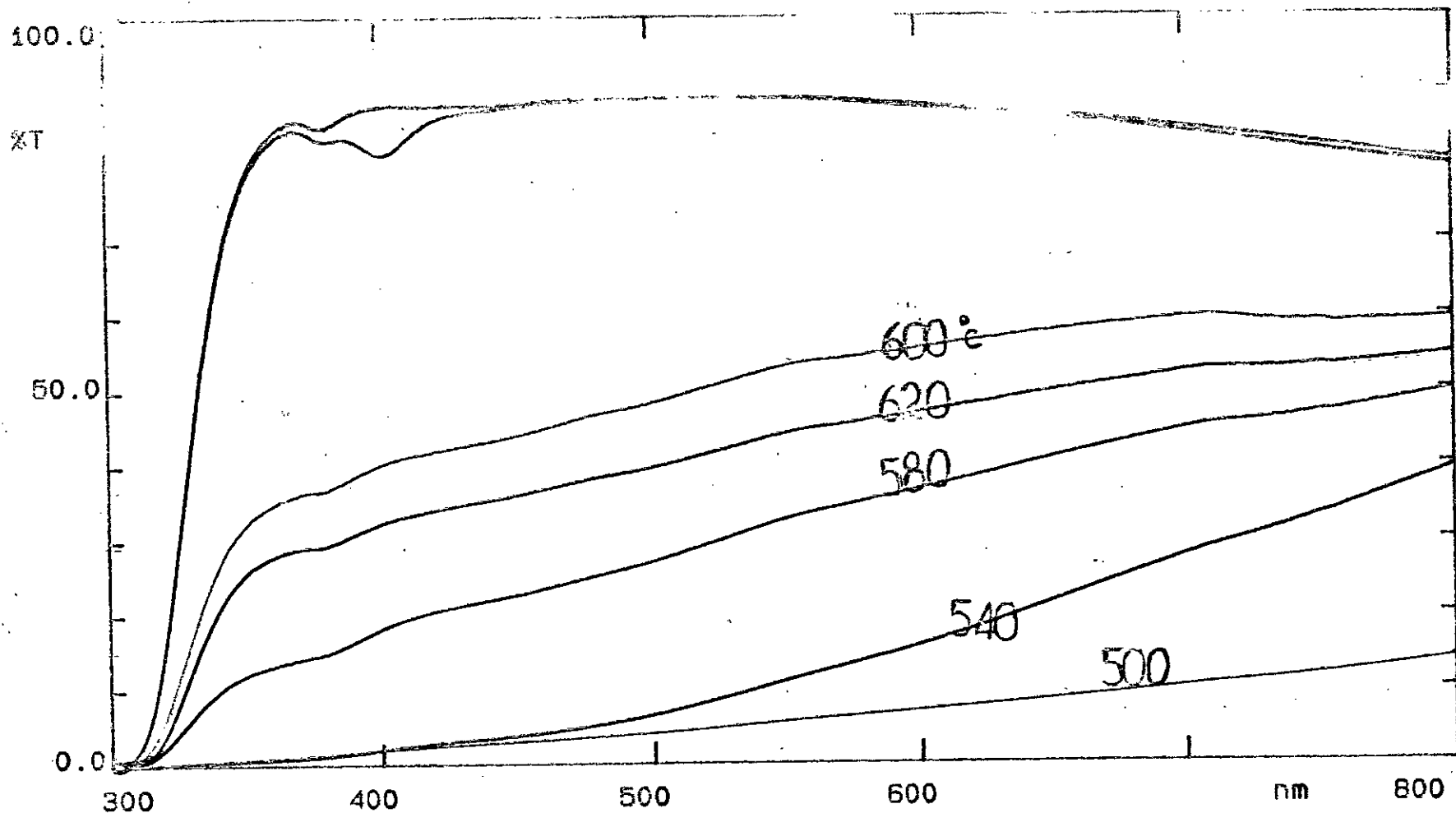
Date: 24-05-93  
 Speed : 2000 nm/

Memo: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE, TS=15SEC, C=100G/L,  
 A: VV NON TRAITÉ; B: VV TREMPÉ THÉR

Operator: INSP

C: FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O FIG 116

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER



Filename: ECH 2/6/7  
 Bandwidth: 2.0 nm

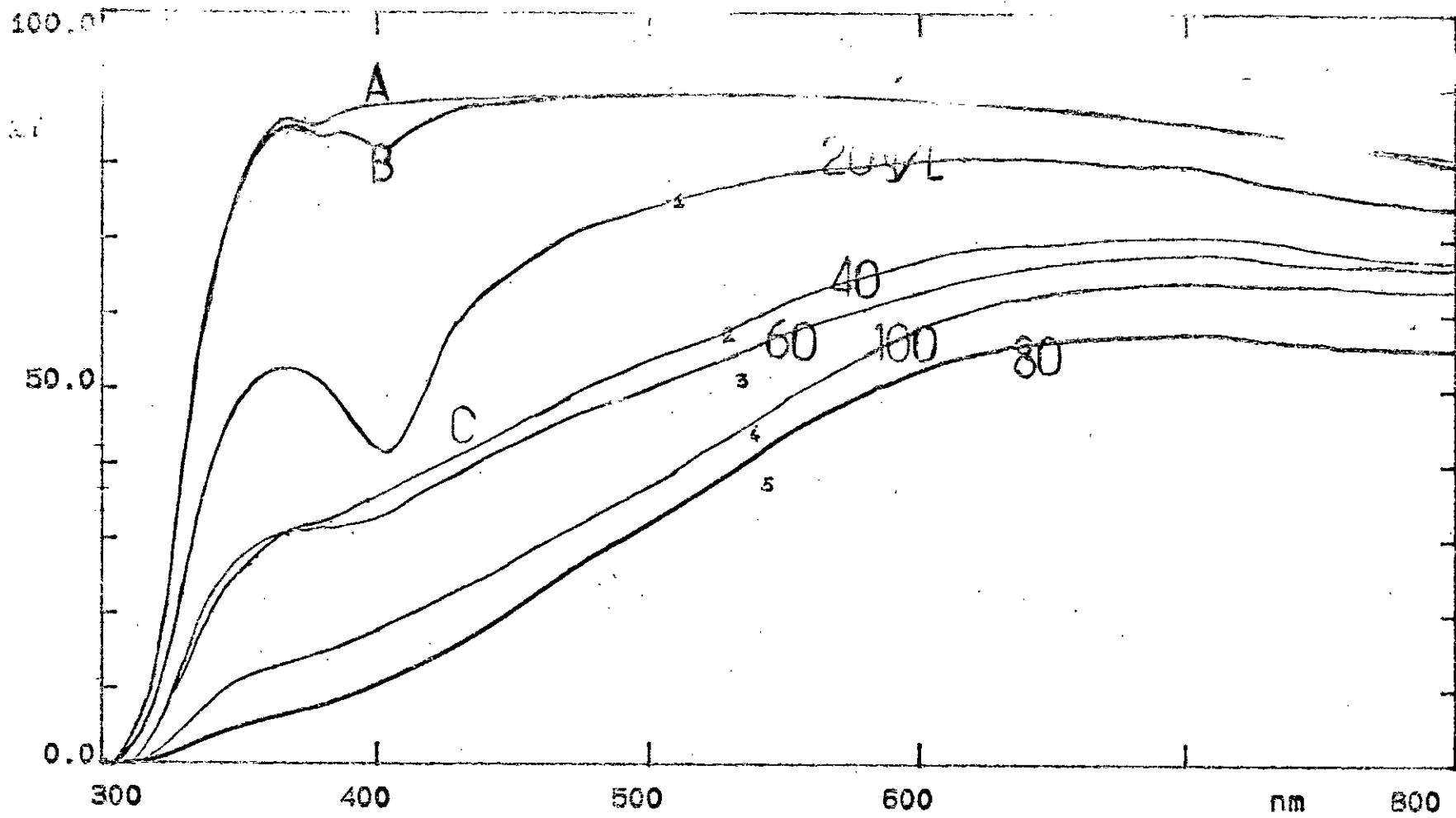
Scanned at: 09:55:42  
 Data Int: 0.8nm

Date: 24-05-93  
 Speed : 2000 nm/

Memo: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.  
 A: VV NON TRAITÉ, B: VV TREMPÉ THER  
 C: VV CoCl2 FIG 117

Operator: INSP

PHILIPS ANALYTICAL PU 6710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER



Filename: ECHT 20                      Scanned at: 13:45:35                      Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm                      Data Int: 0.8nm                      Speed : 2000 nm/

Memo: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
 A: VV NON TRAITÉ. B: VV TREMPÉ THER  
 C: FeCl<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O t=15sec. T=6000c FIGURE 10  
 Operator:

PHILIPS ANALYTICAL PU B710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

La courbe de la figure II-12 montre une partie linéaire. Ceci est en accord avec la loi de BEERLAMBERT suivant :

$$D.O = \epsilon \cdot c \cdot e$$

où D.O : est la densité optique  
 $\epsilon$  : le coefficient d'extinction  
c : représente la concentration  
et e : l'épaisseur de l'échantillon

Cette loi n'est cependant valable que pour de faibles concentrations [3].

En conclusion on peut retenir que la concentration de la solution de sel métallique a un effet considérable sur le revêtement oxydo-métallique; en effet, la transmission diminue quand la concentration augmente, et que la densité optique est proportionnelle à la concentration d'une manière générale.

### III- TESTS CHIMIQUES:

Nous avons testé la résistance chimique du verre traité et non traité, par des attaques acides et basiques, conformément aux normes DIN 12116 et DIN 12122 [5].

On place chaque échantillon dans 100ml de solution acide ou basique, portée à l'ébullition dans un bain marie et ce durant trois heures. On procède les tests en deux séries l'une à l'acide chlorhydrique 20% et l'autre à la base NaOH 1N. On détermine ainsi la perte en poids par  $dm^2$  de surface attaquée.

La résistance à l'attaque est mesurée par la perte en poids; les classes du verre qui en découlent :

#### Attaque acide :

Classe I	moins de 0,7 mg/ $dm^2$
Classe II	de 0,7 à 1,5 mg/ $dm^2$
Classe III	plus de 1,5 mg/ $dm^2$



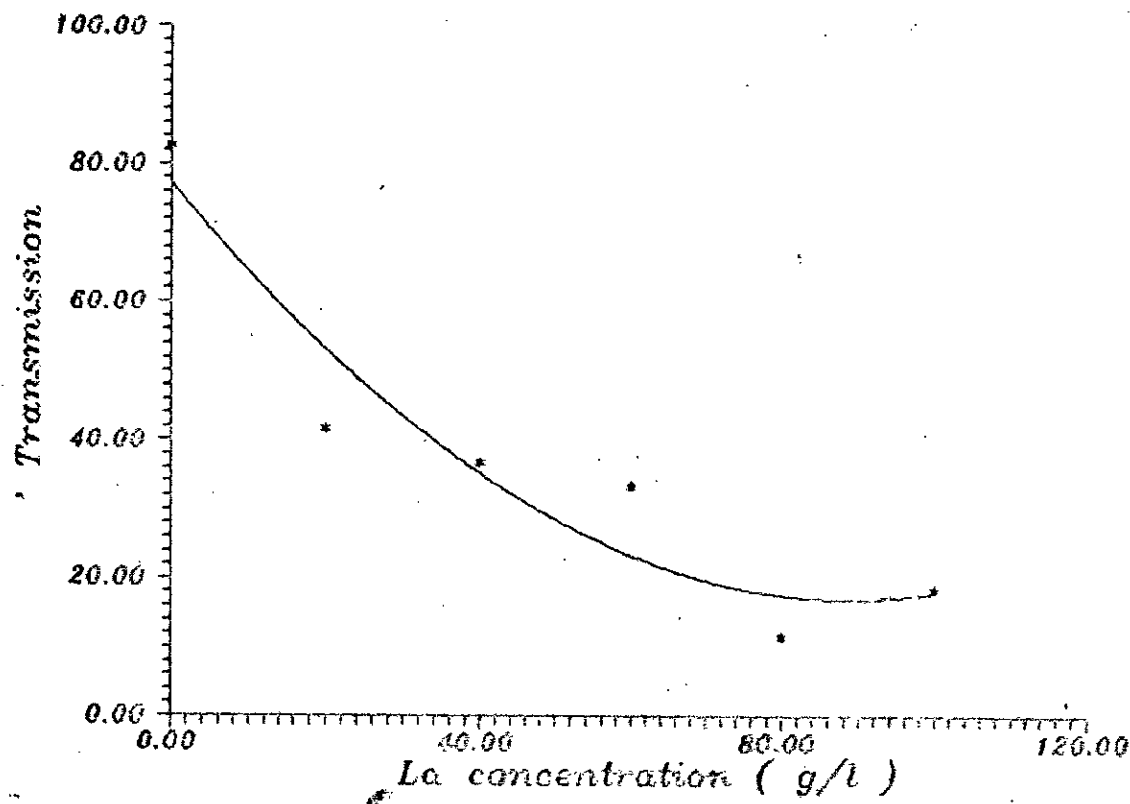


FIG II-11 : Influence de la concentration , pour  $\lambda = 450$  ;  
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $T = 600^\circ\text{C}$  ;  $t = 15$  sec

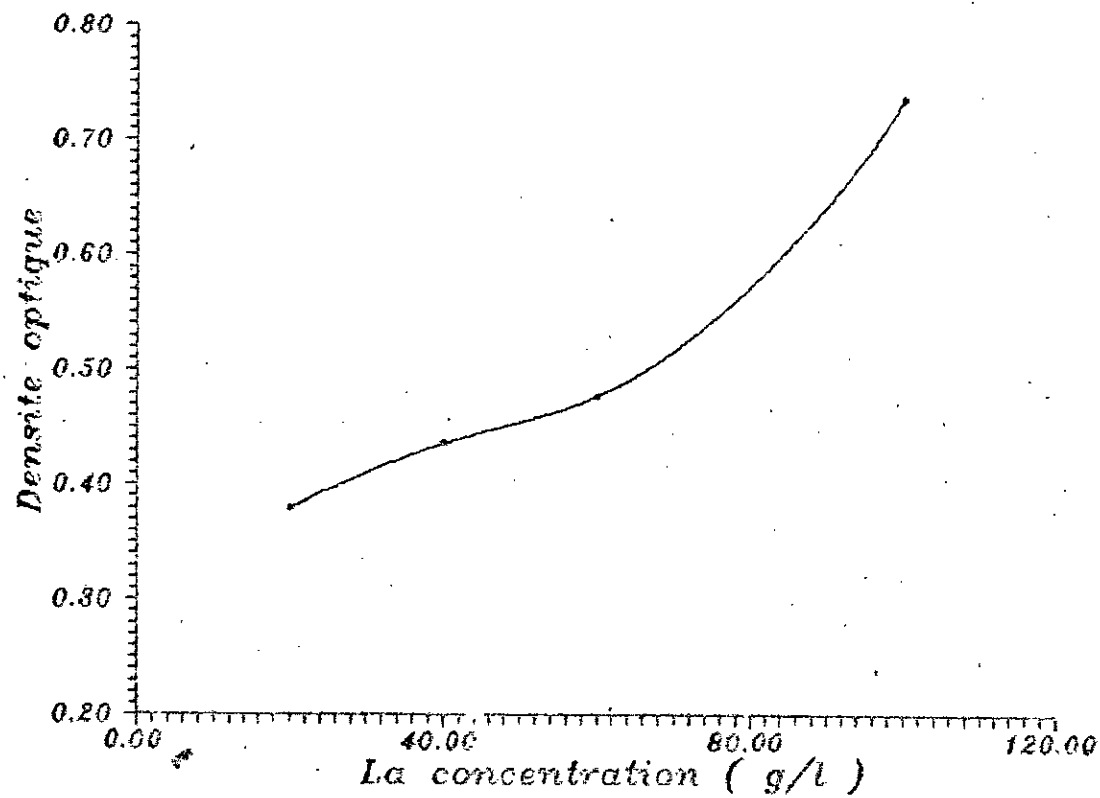


FIG II-12 : La densité optique en fonction de la concentration ;  
FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ; T=600 °C ; t=15 sec

Attaque basique :

Classe I	moins de 75 mg/dm <sup>2</sup>	
Classe II	de 75 à 150 mg/dm <sup>2</sup>	
Classe III	plus de 150 mg/dm <sup>2</sup>	[5].

Les résistances chimiques calculées, ainsi que les classes correspondantes sont données au tableau III.1.

Tableau III.1 : Classes hydrolytiques observées après un revêtement oxydo-métallique du verre plat  
T=600°C, c=100g/l, t=15sec.

Echantillon attaqué	Attaque acide HCl 20% mg/dm <sup>2</sup>	Classe	Attaque basique NaOH 1N mg/dm <sup>2</sup>	Classe
Non traité	21,62	III	66,95	I
Trempé thermique	5,35	III	19,41	I
Traité à Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,16	III	13,95	I
Traité à CuCl <sub>2</sub>	9,94	III	12,22	I
Traité Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	119,0	III	29,76	I
Traité à FeCl <sub>2</sub>	1,83	III	8,32	I
Traité à FeCl <sub>3</sub>	38,35	III	9,08	I

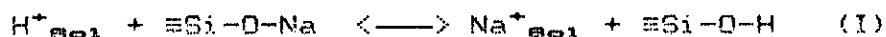
Nous avons remarqué, d'une manière générale que les échantillons sont de type III vis à vis des acides, et de type I vis à vis des bases, et que l'attaque à la base reste importante que l'attaque acide.

D'autre part, les plaques de verre traitées gardent leurs couleurs après l'attaque à la base, ce qui n'est pas le cas dans l'attaque acide, où la couleur a complètement disparue; ceci a été confirmé par l'enregistrement des spectres d'absorption dans le visible.

Des travaux effectués par CAMPBELL [22], mesurant la stabilité des surfaces du verre type pyrex, par l'attaque acide et basique montrent une corrosité des solutions alcalines, qui est plus agressive par rapport aux solutions acides, sauf que dans le cas d'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique concentré et chaud qui ont un mode d'attaque semblable à celui des solutions basiques.

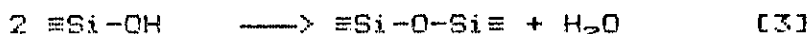
D'une manière générale, les bases provoquent une extraction par attaque nucléophile directe sur le réseau siliceux, ce qui résulte à une altération des liaisons Si-O-Si, par NaOH, pour former des liaisons Si-O-H et Si-O-Na, la vitesse de la réaction varie en fonction directe avec le temps [23].

Par contre, aux solutions acides qui conduisent à une lixiviation des ions interstitiels du réseau, en effet elle consiste à un échange ionique entre un proton hydraté et un cation interstitiel dans le réseau, suivant la réaction :



Il se forme après un certain temps une couche de silice hydratée sur la surface, qui va empêcher les échanges à l'intérieur [22].

Une autre possibilité montre qu'il existe un phénomène de condensation de l'eau qui est lié à la combinaison de deux groupements  $\equiv\text{Si-OH}$  formés par la réaction I, selon :



Il se forme par conséquent une couche riche en silice qui gêne la diffusion des cations  $\text{Na}^+$  vers la solution acide.

### III.1- Influence de l'attaque acide-base sur la coloration :

L'examen visuel des plaques attaquées à l'acide montre une disparition complète de la couleur, tandis que celles attaquées à la base maintiennent leurs couleurs; ceci a été confirmé par l'enregistrement des spectres d'absorption des échantillons après l'attaque, donnés par les figures suivantes dans l'ordre : verre non traité; verre non trempé;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2$ ; et  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

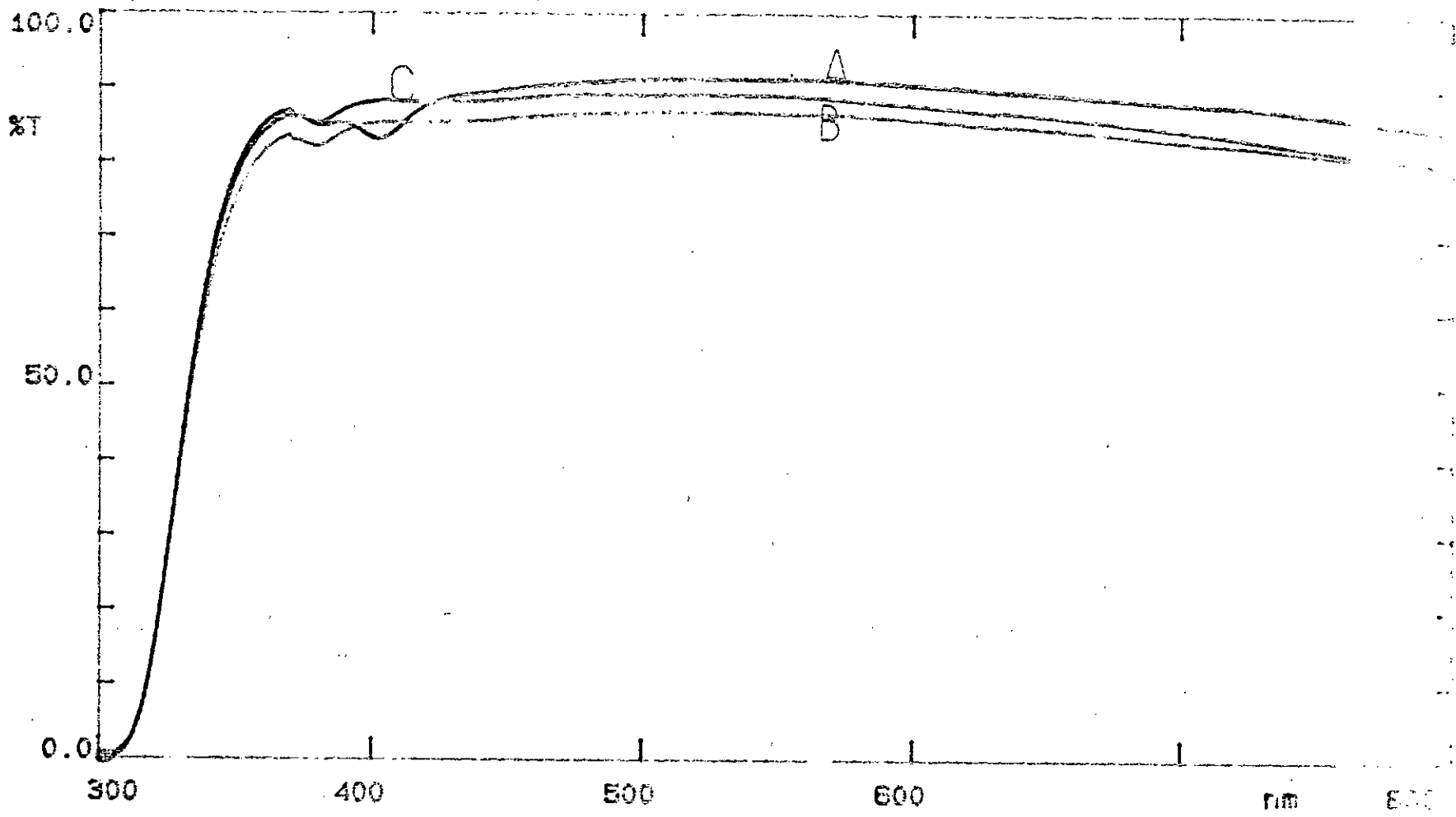
Comme les oxydes métalliques ont un comportement basique [25], il semble que, lors de l'attaque acide, les oxydes métalliques du revêtement se transforment sous forme de sels et de complexes métalliques qui se dissolvent dans la solution. Ce qui explique la disparition de la couleur.

### IV- TESTS MECANIQUEES :

Il existe de nombreuses possibilités et méthodes dans la littérature, montrent les voies d'amélioration de la résistance mécanique du verre.

Ceci fait l'objet de plusieurs travaux techniques entre autre, les revêtements et les traitements thermiques des objets de verre. En effet, un revêtement à la vapeur  $\text{SnCl}_4$  a été développé par WILLIAMS [9], qui fait renforcer la surface du verre, en la protégeant par une couche d'oxyde d'étain.

Dans une étude plus récente, des revêtements obtenus d'une part par les vapeurs  $\text{SnCl}_4$ , et de sel  $\text{SnCl}_4$  dans l'acétate de butyle d'autre part, BUDD [12] a examiné l'influence de plusieurs facteurs opératoires sur la résistance mécanique notamment, la quantité d'oxyde d'étain déposée sur la surface, l'humidité de l'atmosphère environnante, et l'application d'autres revêtements inorganiques. D'après cet auteur, le niveau minimal de revêtement pour la protection de la surface est de  $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .



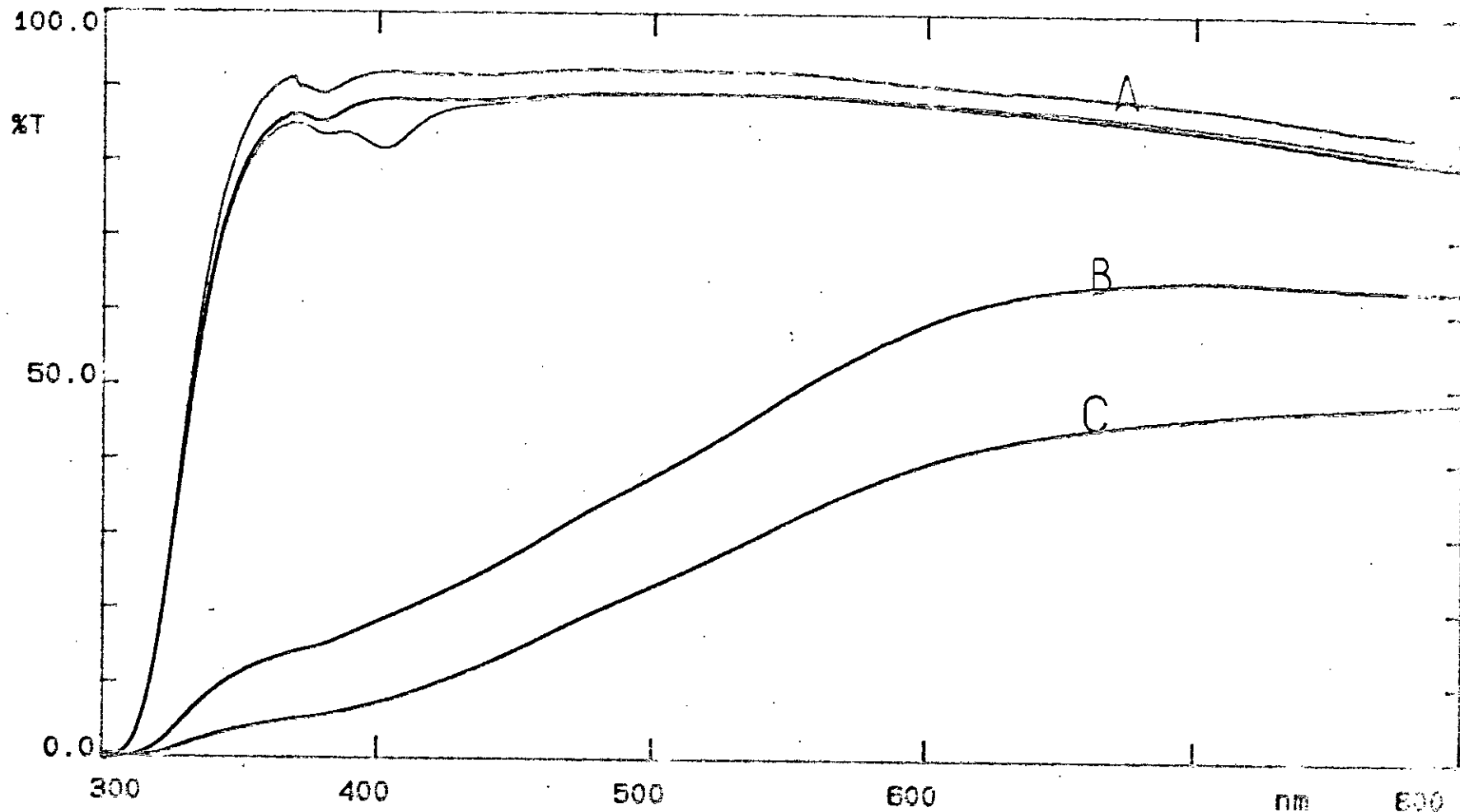
Filename: ECH 7                      Scanned at: 10: 04: 44                      Date: 24-05-99  
 Bandwidth: 2.0 nm                      Data Int: 0.8nm                      Speed : 2000 nm/

Memo: Attaque acide / A: HCl 20%, B: NaOH 1N, C: VV Non traité

FIG. III-1

Orionator:

-44-

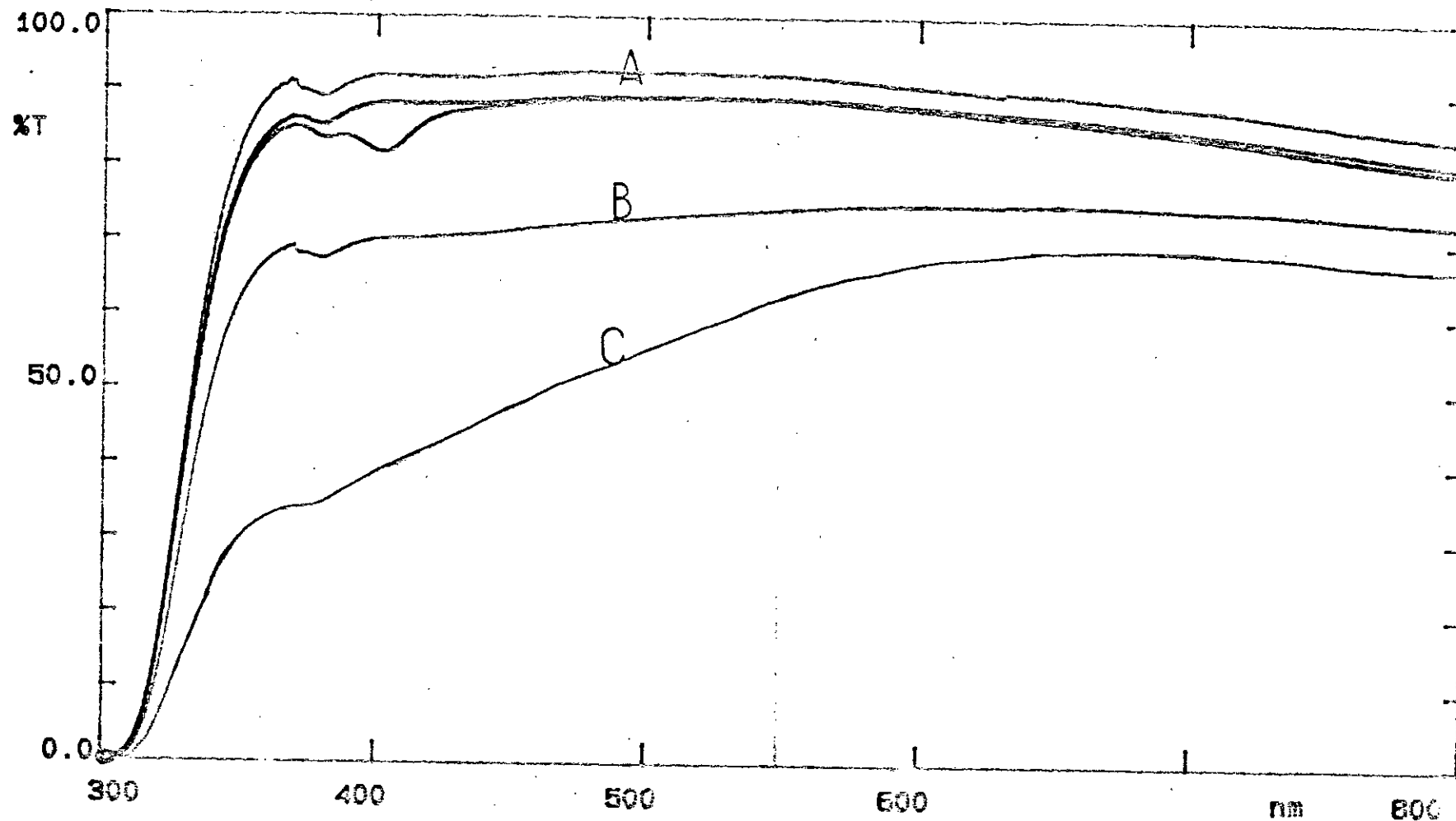


Filename: ECHT 5                      Scanned at: 10:51:06                      Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm                      Data Int: 0.8nm                      Speed : 2000 nm/

Memo: FECL<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O 600 C 100 G/L

Attaque acide/base; A: HcL 20%; B: NaOH 1N; C: VV Traité FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Operator: *13 III-3*



Filename: ECH 4/6/7

Scanned at: 09:55:42

Date: 24-05-93

Bandwidth: 2.0 nm

Data Int: 0.8nm

Speed : 2000 nm/

Memo: ATTAQUE ACIDE/BASEA: ACIDE HCL 20% B: BASE NaOH 1N C  
: VV FFCO2, 4H2O 100G/L

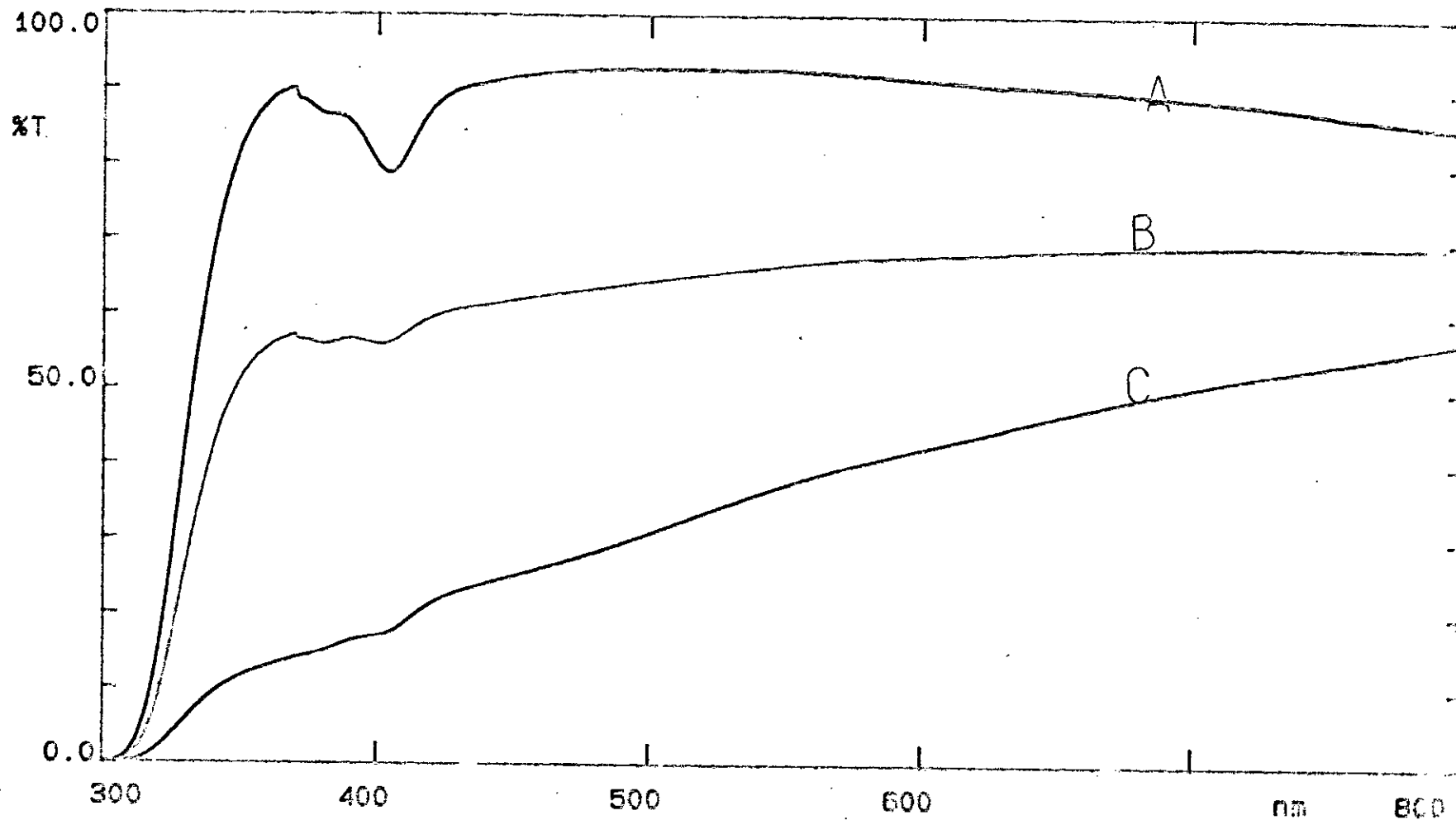
Operator: TAP

FIG 4

FIG 4

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER





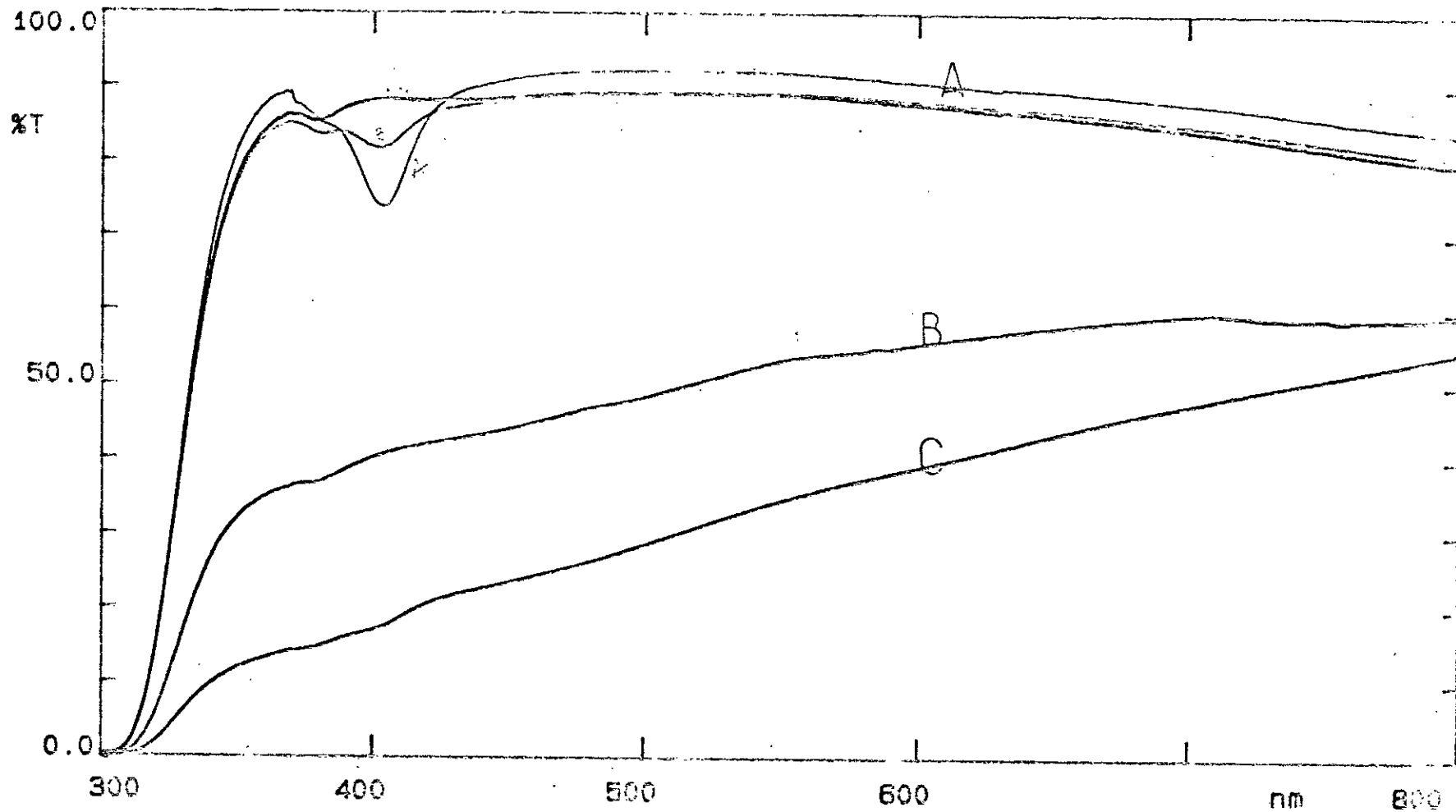
300                      400                      500                      600                      800  
 nm  
 Filename: ECHT 1                      Scanned at: 09:43:55                      Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm                      Data Int: 0.8nm                      Speed : 2000 nm/

Memo:                      ATTAGUE ACIDE BASEA: ACIDE HCL 20%; B: BASE NADH 1N; C  
                                  : VVCU (NOS) 2, 3H2O.

Processed  
 Operator: INSP

FIG III - 5

PHILLIPS ANALYTICAL PU 8710 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER



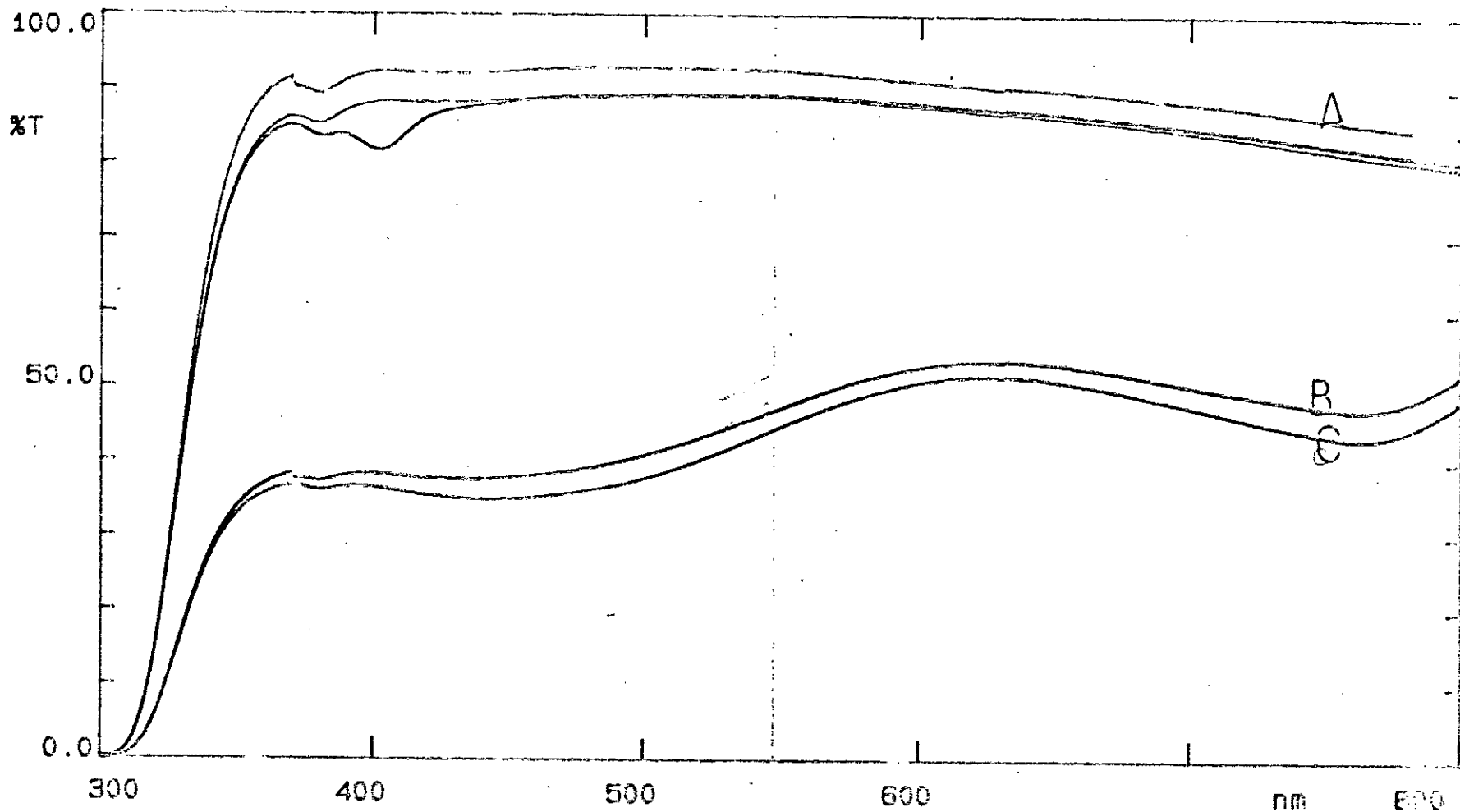
300 400 500 600 800 nm

Filename: ECHT 2 Scanned at: 13:55:53 Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm Data Int: 0.6nm Speed : 2000 nm/

Name: ATTAQUE ACIDE BASE A: ACIDE HCL 10% B: BASE NaOH 1N  
 C: VV CUCL2 100G/L

Operator: LG III-6

PHILIPS ANALYTICAL PW 3710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER



300 400 500 600 nm 600  
 Filename: ECHT 3 Scanned at: 10:38:30 Date: 24-05-93  
 Bandwidth: 2.0 nm Data Int: 0.8nm Speed : 2000 nm/

Memo: ATTAQUE ACIDE/BASE A: ACIDE HCL 20% B: BASE NAOH 1N  
 C: VV CO (MBS000) 2 600c 100 g/L

Operator:

FIG - III - 7

PHOTOMETRIC ANALYTICAL PU B710 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER

D'autres études contribuées au mécanisme de formation des empreintes de microdureté dans le verre, ont été entreprises par ROBREDO et al. [24], ils ont fait tester la microdureté des échantillons recuits et trempés; ainsi une étude de l'aspect de la profondeur des empreintes par interféromètre. Les conclusions tirées, d'après ces auteurs, qui voient dans les tests de résistance mécanique, la création d'une nouvelle surface quand un effet est appliqué. Par contre la microdureté reste une méthode de mesure de tension superficielle du verre; elle donne plus de renseignements proches de la structure des couches superficielles, que sur la résistance mécanique du verre proprement dite.

La notion de dureté ou microdureté reste encore très vaste; certains auteurs la considèrent comme étant une résistance à l'abrasion [17]; bien que d'autres la définissent comme une résistance aux rayures [18].

La méthode de mesure est basée sur l'utilisation d'une pointe de diamant dont la forme, la charge et la vitesse sont déterminées. Parmi ces méthodes de mesure, la dureté Vickers qui utilise une pyramide à base carrée avec un angle  $136^\circ$  et la dureté Knoop avec une pyramide de forme analogie possède des angles au sommet de  $175,5^\circ$  et  $130^\circ$  [17].

Les essais de dureté et microdureté dans notre étude mécanique sont déterminés par la méthode Vickers.

#### IV.1- Dureté Vickers :

La dureté Vickers est largement appliquée pour mesurer la dureté des pièces à faible épaisseur et des couches minces à dureté élevée. Elle se rapporte à la pression moyenne appliquée sur l'échantillon, c'est à dire le rapport entre la charge appliquée  $P$  et la surface de contact  $S$ .

Elle est donnée par la relation suivante :

$$H_v = \frac{2P \sin \alpha/2}{d^2} = 1,8544 P/d^2$$

$\alpha$  : est l'angle entre les faces opposées de la pyramide  
( $\alpha=136^\circ$ )

P : la charge appliquée

d : représente la moyenne arithmétique de deux diagonales de l'empreinte, mesurées après suppression de la charge [25]

Le duromètre utilisé pour les essais de dureté Vickers est de type HPO250, il permet des charges par des étages réglables par boutons poussoirs, dont la charge minimale est de 5Kg (49N): la projection des impressions se produit à l'aide d'un dispositif optique avec objectifs interchangeable, puis une vis micrométrique graduée sur laquelle on lit la mesure des impressions.

#### V.2- La microdureté Vickers :

La détermination de la microdureté a pour but de caractériser les couches minces. L'appareil d'essai "microduromètre" est constitué d'un dispositif pour l'enfoncement d'une pyramide sous une faible charge et d'un microscope métallographique qui offre la possibilité de la centrer comme n'importe quel autre objectif. La microdureté Vickers est donnée par la même relation :

$$H = 1,8544 P/d^2$$

Dont P est la charge appliquée et d la diagonale moyenne de l'empreinte.

Les charges offrent par le microduromètre varient de 20 à 100g [25].

Le microduromètre est placé sur un microscope Néophot 21; il est composé des groupes principaux suivants :

- Microscope
- Semelle
- Table de travail avec armoire pour accessoire
- Armoire électrique
- Chambre photographique grand format
- Dispositif d'éclairage
- Adaptateurs pour une reproduction supplémentaire des images

Le microscope Néophot 21 permet deux possibilités d'observation

- Observation dans l'oculaire
- Observation sur le verre dépoli de projection

Pour réaliser une mesure de microdureté, il faut suivre les étapes suivantes :

- Amener l'endroit à examiner sous le repère angulaire fixe
- Tourner le dispositif de réglage rapide pour faire apparaître l'échelle de l'indicateur de force, le point zéro doit être sur la marque de lecture.
- Appliquer la charge en tournant le dispositif de réglage jusqu'à ce que l'indicateur corresponde à la valeur de force désirée.

Figure 16: Le duromètre

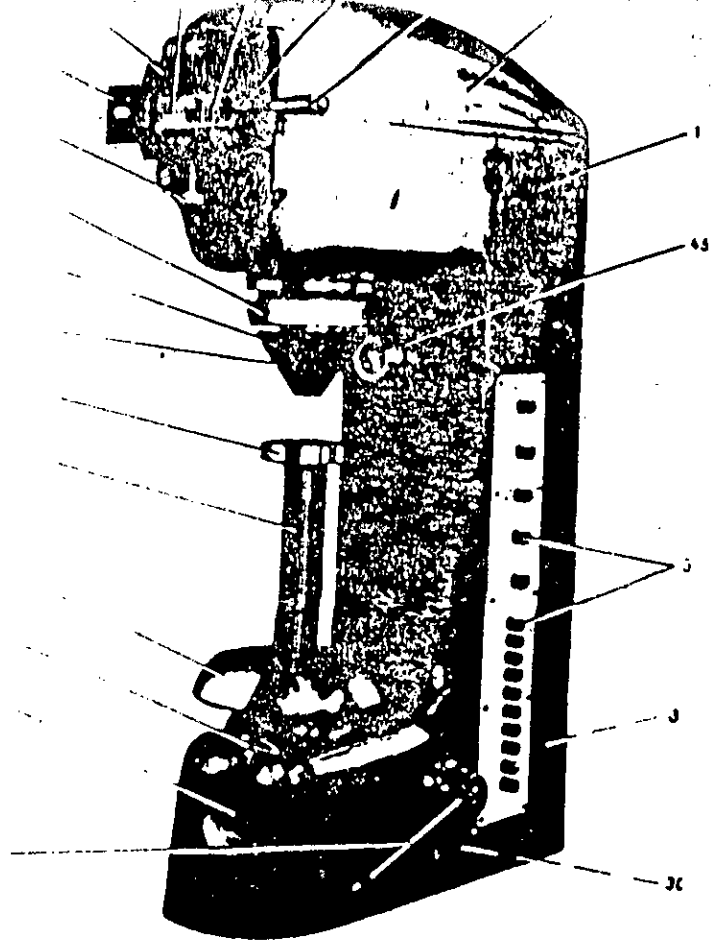
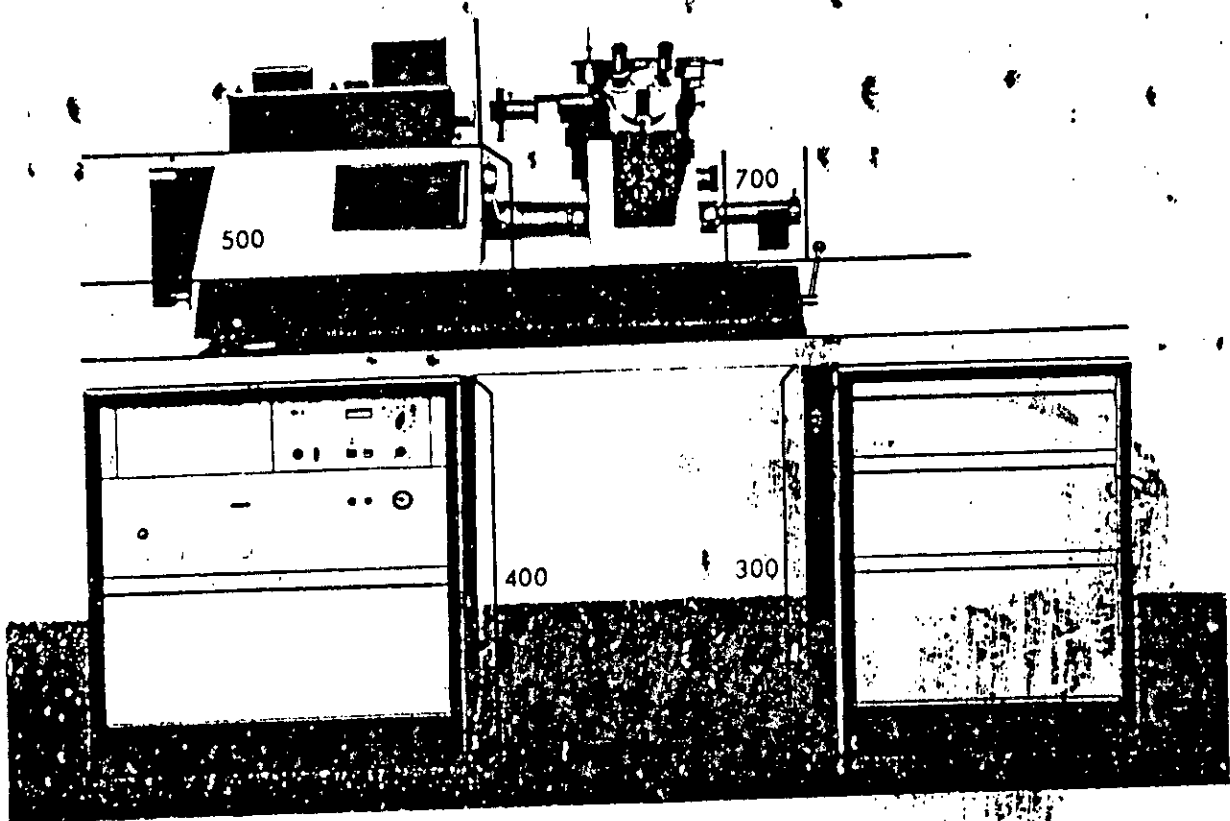
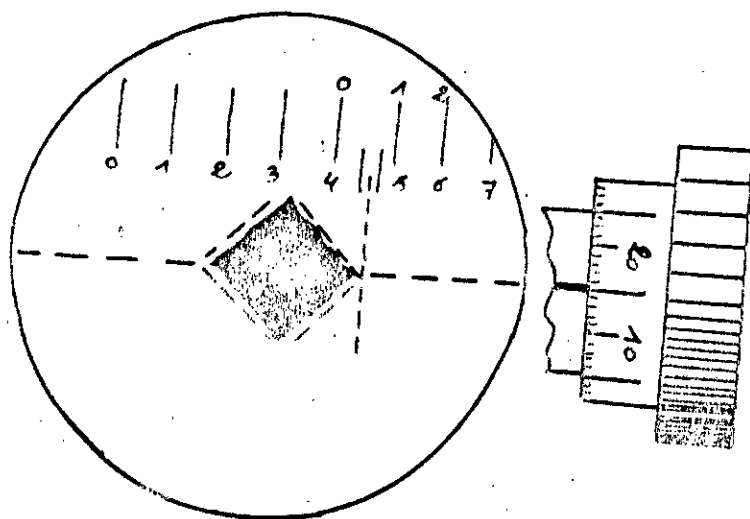


Figure 17: Le microscope Néophot 21



- Décharger en tournant le dispositif dans le sens inverse du chargement.
- Tourner le réglage rapide jusqu'à ce que l'empreinte apparait dans le champ d'image (figure IV-1) [26].



Double trait : 0  
 Tambour : 15  
 Lecture : 0,15 div.

Fig. III.1 : Exemple de lecture sur le micro-oculaire



#### IV.3- Essais dynamiques :

##### IV.3.1- Essais de choc :

L'essai dynamique révèle l'aptitude du matériau à la rupture fragile; les échantillons prévus pour l'essai, sont généralement entaillés. Elles reposent sur deux appuis d'un mouton-pendule de charpy de façon que le choc porte à la force opposée à l'entaille [25]. Le pendule heurte l'échantillon avec une vitesse et une énergie cinétique constante; si l'énergie accumulée par le pendule est suffisamment grande, il y aura rupture, sinon il faut augmenter l'angle de départ du pendule jusqu'à la rupture.

La résistance au choc est déterminée par la formule suivante :

$$R = \frac{K}{S}$$

où  $K$  est le travail absorbé par la rupture et  $S$  est la section de l'échantillon au droit de l'entaille avant l'essai [25].

##### IV.3.2- Essai de flexion :

Les essais de flexion s'effectuent le plus souvent avec une charge concentrée, plus rarement avec deux charges égales symétriques; elle se calcule suivant la relation :

$$R_f = \frac{M_{\max}}{W}$$

où  $M_{\max}$  est la charge maximale appliquée, et  $W$  est la surface de contact [25].

Les techniques des essais de flexion sont : la flexion à trois points, flexion à quatre points et la flexion biaxiale; chaque technique exige la mise en forme bien précise de l'échantillon à tester.

En effet, dans les deux premières techniques l'échantillon doit être sous forme parallélépipède, dont la surface axiale est de plus ou moins carrée de 6mm de côté, et une longueur de 50mm [26].

#### V.3.3- Essais de traction :

Au début, tant que les charges appliquées sont relativement faibles, l'allongement est proportionnel à la charge. Cette proportionnalité reste vérifiée jusqu'à une certaine charge  $F_p$ , au-delà, pour une augmentation très poussée de la charge il se produit des déformations importantes dans le volume, la charge  $F$  maximale que l'échantillon peut supporter s'appelle résistance à la traction qui est déterminée par :

$$R = \frac{F}{S_0}$$

où  $S_0$  est la section de l'échantillon où s'applique la charge [26].

#### IV.4- Difficultés rencontrées au cours des tests :

##### IV.4.1- Test de dureté :

Comme il a été cité avant, le duromètre HF0250 possède une charge minimale de 49N, et l'application de cette charge sur l'échantillon en question, fait apparaître des fissures importantes.

Ce qui nous a limité à des tests de microdureté seulement.

##### IV.4.2- Tests de flexion :

La mise des plaques du verre sous une forme parallélépipédique de dimension  $50 \times 6 \times 3 \text{mm}^3$  est très difficile, car les plaques sont déjà trempées thermiquement lors de traitement, et pour un simple découpage, parfois elles se cassent.

#### IV.4.3- Tests de traction :

La mise de l'échantillon sous la forme exigée par la machine de traction est très délicate et par conséquent la difficulté d'effectuer ces tests.

D'un autre côté, expérimentalement même si les tests mécaniques ont été faits, on n'espère pas avoir une amélioration de la résistance mécanique à la traction du verre par ce traitement, car ces plaques ont été déjà subies une trempe thermique d'un gradient de température supérieure à 150°C; or à ce gradient, la température chute brusquement comme l'indique la figure IV-2.

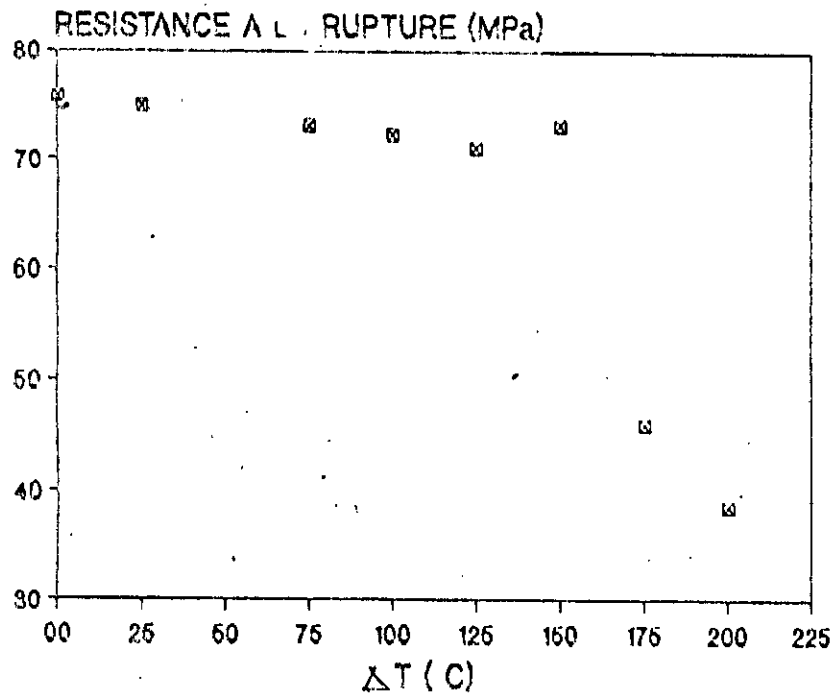


Fig.4: Résistance au choc thermique

Fig. IV-2 : Résistance au choc thermique [27]

#### IV.5- Résultats et discussions :

Les essais mécaniques exploitables sont les tests de microdureté, qui ont été effectués à une température ambiante. Les charges appliquées par le microdumètre sont : 22.6, 46.0, 76.0, 86.0 et 100, avec un temps de maintien égal à 15 secondes qui sera constant pour tous les tests de la microdureté.

#### IV.6- Influence des paramètres :

##### IV.6.1- Influence de la nature du sel :

Le but de cette partie est de voir, parmi les sels métalliques retenus, ceux qui donnent une meilleure microdureté au verre, c'est à dire une meilleure résistance à la rayure.

Les sels métalliques sont dissous dans un solvant équivolument d'eau et d'alcool éthylique, pour une concentration de 100g/l; la solution de sel est pulvérisée sur la surface du verre préalablement chauffée à 600°C, pendant un temps de traitement de 15 secondes environ; le débit d'arrosage a été fixé à 0.13 mg/cm<sup>2</sup>.

Les valeurs de microdureté H calculées sont regroupées dans le tableau IV-1 .

Tableau IV-1 : La microdureté du verre traité par différents sels métalliques et différentes charges

La microdureté H (GPa)					
Charge (g)	22.6	46.0	76.0	86.0	100
Echantillon					
Non traité	2.073	3.498	4.225	3.737	3.269
Trempé thermique	2.756	4.138	5.023	4.238	3.764
Traité à $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5.107	5.836	7.185	5.600	4.660
Traité à $\text{CuCl}_2$	2.701	4.138	5.339	4.928	4.658
Traité à $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.269	4.067	4.948	4.468	4.078
Traité à $\text{FeCl}_2$	3.197	3.442	4.580	4.239	4.224
Traité à $\text{FeCl}_3$	2.188	3.614	4.345	3.612	3.580

Les valeurs de la microdureté ainsi calculées, nous permettent de constater qu'un traitement thermique du verre fait augmenter sa microdureté de 10 à 20%, cette dernière s'améliore de plus en plus par un revêtement oxydo-métallique de ce verre, qui atteint environ 40% de plus dans le cas d'un traitement par  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Sans tenir compte à la nature des couches superficielles obtenues par les revêtements oxydo-métalliques, on peut classer les sels qui donnent une microdureté meilleure au verre plat.

- Nitrate de cuivre, trihydraté  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$
- Acétate de cobalt, tétrahydraté  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de Fer II, tétrahydraté  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de Fer III, hexahydraté  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La figure IV-3, illustre les allures des courbes de variation de la microdureté du verre traité par différents sels métalliques, et ceux du verre non traité, et traité thermiquement (trempé); pour des charges différentes.

En effet, on remarque que tous les échantillons testés présentent une microdureté maximale pour une charge de 76g; elle est de l'ordre de 4 GPa dans le cas d'un verre non traité et de l'ordre de 7 GPa pour un échantillon traité par le nitrate de cuivre trihydraté. Il semble que cet optimum est dû à l'impact de la surface revêtue à la pénétration de l'empreinte dans le verre, de telle sorte que l'application d'une charge supérieure à celle-ci provoque une diminution de la microdureté, qui tend vers celle du verre non traité; en d'autres termes, les charges supérieures à 76g font pénétrer le diamant dans le verre jusqu'à une profondeur où la concentration de l'oxyde métallique devient de plus en plus faible, et c'est ainsi que les valeurs obtenues sont comparables à celle du verre non traité.

Néanmoins, il serait intéressant de tracer les profils de concentration des oxydes métalliques formés lors de la pyrolyse sur la surface de verre pour comparer à ces résultats de microdureté.

Les valeurs de microdureté trouvées pour deux sels métalliques de même base du métal, le nitrate de cuivre et le chlorure de cuivre par exemple, ont des valeurs voisines, ce qui confirme les mécanismes de formation des oxydes métalliques sous l'effet de la température; en effet, ces sels doivent donner approximativement les mêmes oxydes métalliques.

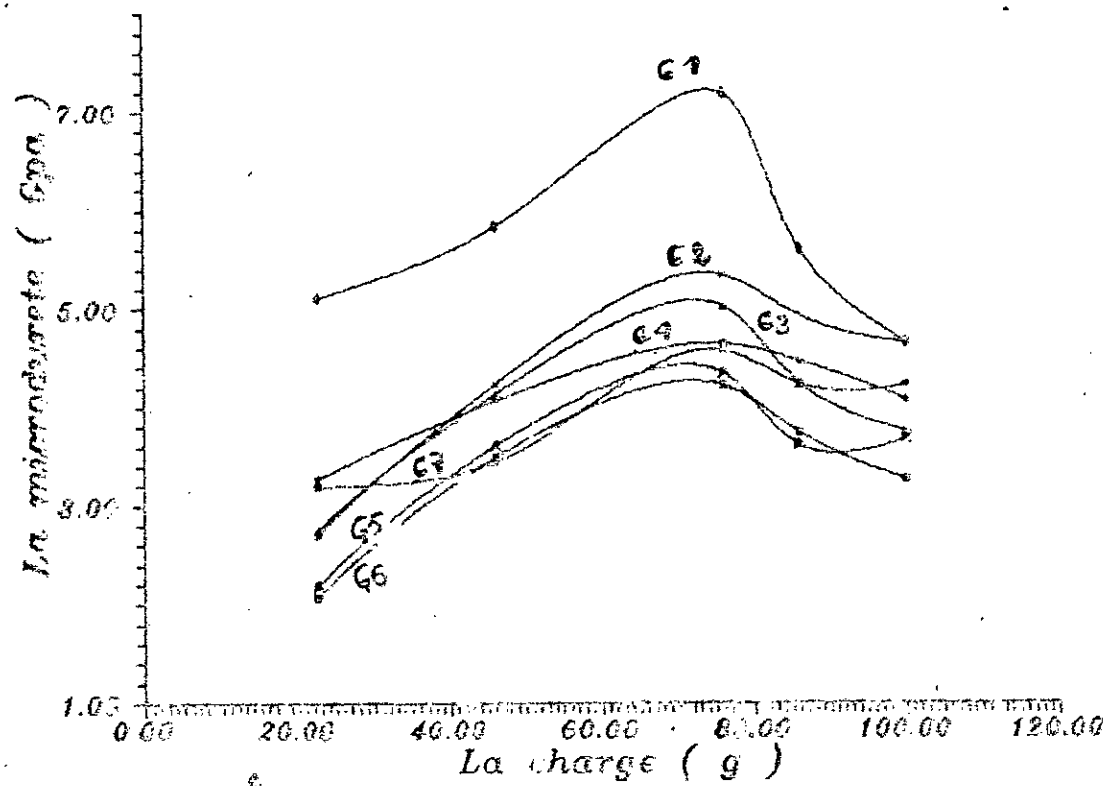


FIG VI-3 : Influence de la nature du sel métallique  
 G1 =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; G2 =  $\text{CuCl}_2$  ; G3 =  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ;  
 G4 =  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; G5 =  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; G6 = VV non traité ;  
 G7 = VV traité thermiquement

D'autre côté, l'allure des courbes de la microdureté en fonction des charges appliquées, pour le verre trempé et non traité ont la même forme que celles d'autres courbes, ceci peut être dû, au fait que le verre non traité a subi des échanges ioniques avec l'environnement (eau, air humide...etc) où les cations alcalins de la surface du verre sont éliminés et la couche superficielle devient très riche en silice, qui constitue une couche protectrice, tout en donnant au verre une amélioration de microdureté et une bonne durabilité chimique [2].

Le même raisonnement pour un verre trempé thermiquement, où la couche de silice protectrice devient plus résistante. Ces résultats confirment ceux obtenus dans les travaux de [26,28], sur le verre plat produit par l'E.N.A.V.A.

#### IV.6.2- Influence de la température :

Le but de cette étude est de voir l'influence qu'exerce la température sur le revêtement oxydo-métallique de verre plat, et ce par la détermination de la microdureté.

Les sels métalliques sont préparés de la même manière que précédemment, et dans les mêmes conditions opératoires, sauf que dans ce cas, on fait varier la température de 500 à 620°C, et ceux pour les sels métalliques chlorure ferrique et cuivrique.

Les tableaux IV-2 et IV-3 regroupent les valeurs de la microdureté H calculées, des verres traités par ces deux sels, pour des charges différentes.

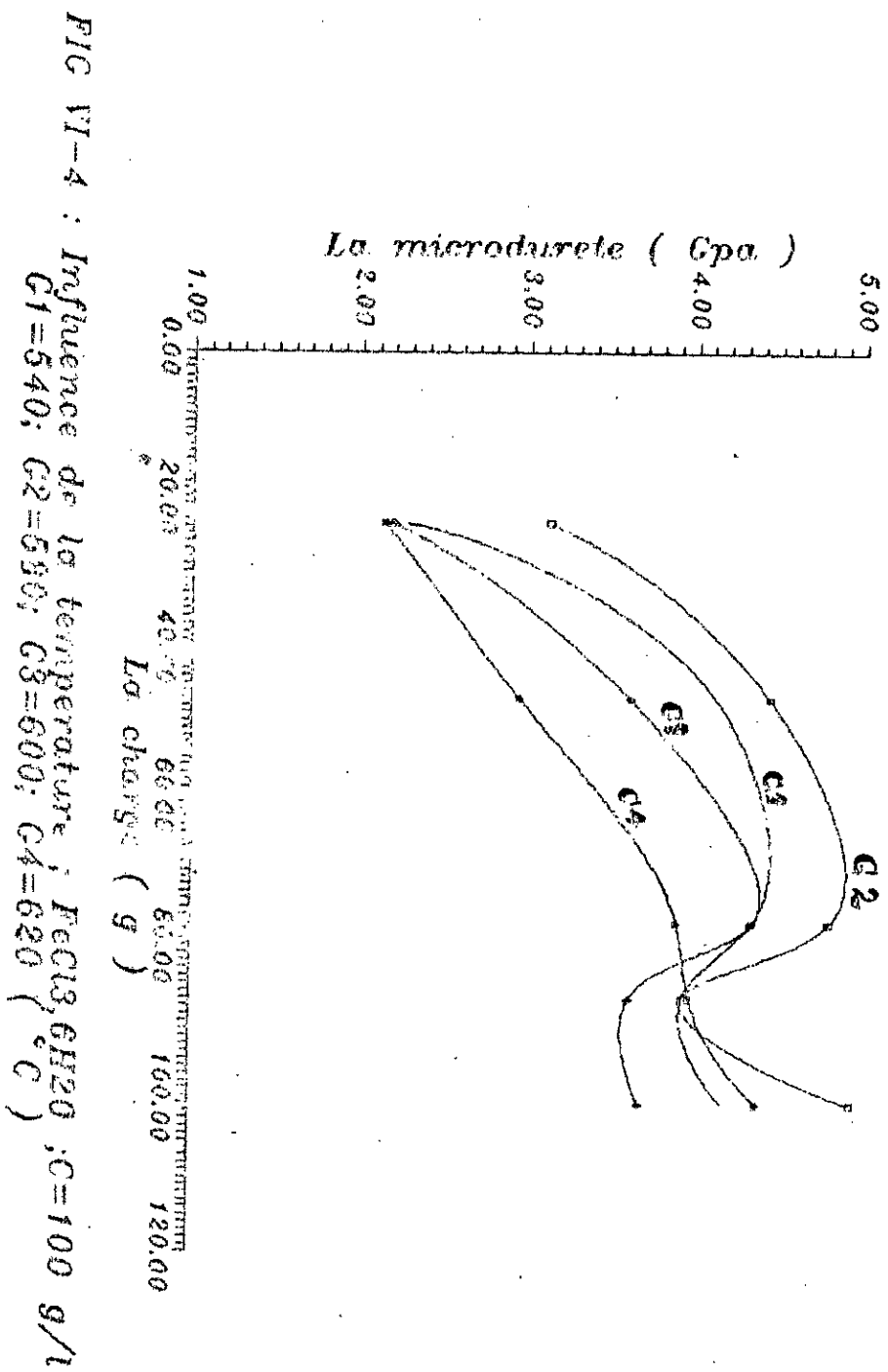


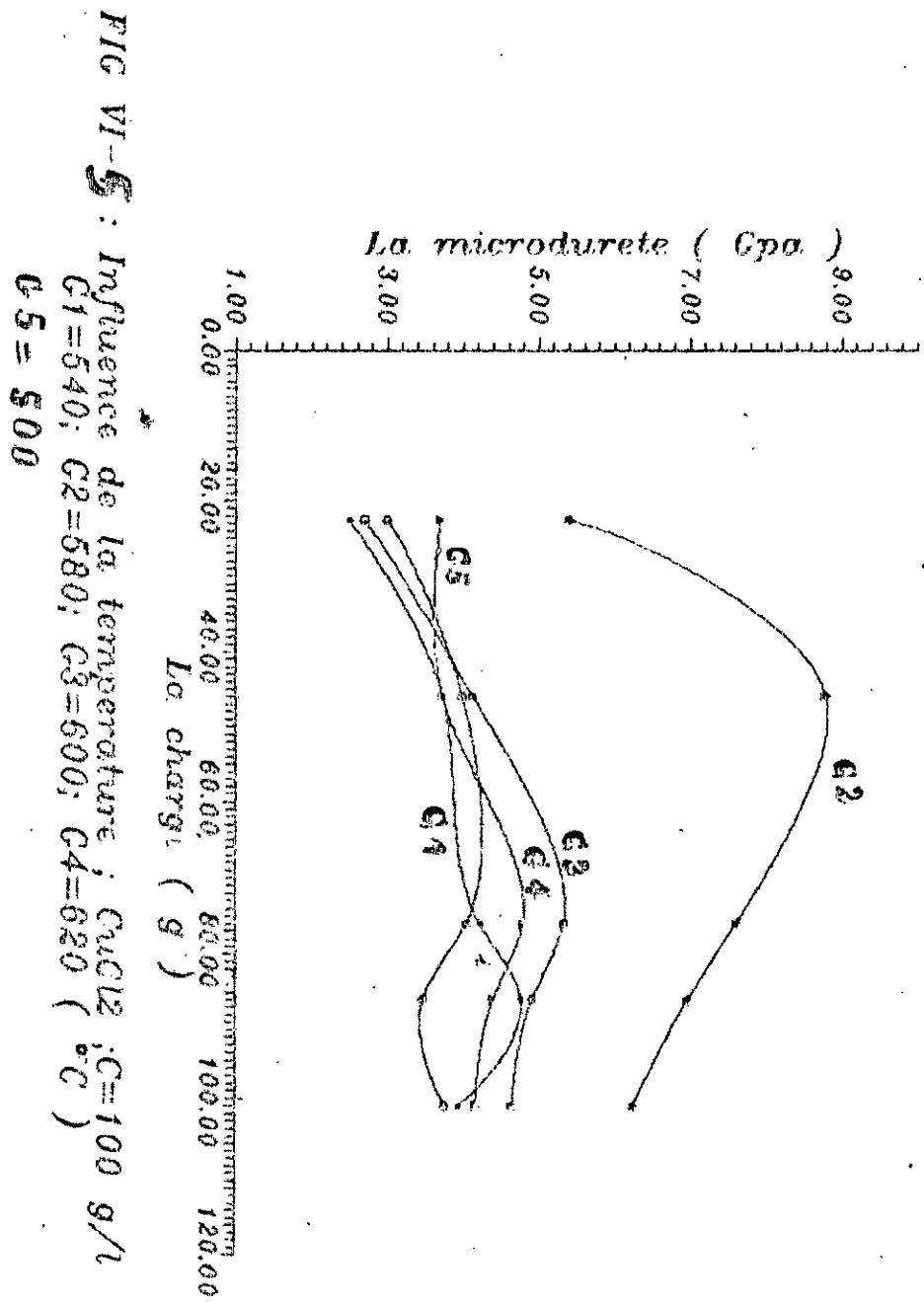
Tableau IV-2 : La microdureté du verre traité par le chlorure ferrique hexahydraté à différentes températures et pour différentes charges

La microdureté H (GPa)						
T (°C)	Charge (g)	22.6	46.0	76.0	86.0	100
500		1.431	-	-	-	-
540		2.269	4.124	4.345	3.927	4.175
580		3.128	4.445	4.804	3.927	4.939
600		2.188	3.614	4.345	3.612	3.680
620		2.148	2.951	3.897	3.976	4.380

Tableau IV-3 : La microdureté du verre traité par le chlorure cuivrique hexahydraté à différentes températures et pour différentes charges

La microdureté H (GPa)						
T (°C)	Charge (g)	22.6	46.0	76.0	86.0	100
500		3.000	4.000	4.052	3.479	3.763
540		2.496	3.735	4.225	4.781	3.939
580		5.403	8.800	7.617	6.981	6.262
600		2.701	4.138	5.339	4.928	4.658
620		2.701	3.735	4.803	4.409	4.176





**FIG VI-5** : Influence de la temperature ; Cycle : C=100 g/n  
 C1=540; C2=580; C3=600; C4=620 ( °C )  
 C5 = 500

Pour illustrer l'influence de la température sur la microdureté nous avons présenté les courbes de variation de la microdureté en fonction des charges pour différentes températures, figures IV-4 et IV-5 pour les sels chlorure ferrique et cuivrique respectivement.

L'allure des courbes, nous permet les constatations suivantes :

- la charge 76g est toujours celle qui donne une microdureté maximale aux verres traités et ne dépend pas donc de la température de préchauffage de la plaque.

- cette microdureté est beaucoup plus élevée pour une température de 580°C, relativement aux autres températures.

- la température présente un effet considérable sur la microdureté; une augmentation de celle-ci entraîne une amélioration de la microdureté du verre, ceci confirme les résultats obtenus par ROBREDO [24].

#### IV.6.3- Influence de la concentration :

Nous avons examiné l'action de la concentration de solution chlorure ferrique hexahydraté pulvérisée sur la surface du verre plat préalablement chauffée; en mesurant la microdureté des échantillons traités de cette façon; les résultats trouvés sont mentionnés dans le tableau IV-4.

Pour illustrer l'influence de la température sur la microdureté nous avons présenté les courbes de variation de la microdureté en fonction des charges pour différentes températures, figures IV-4 et IV-5 pour les sels chlorure ferrique et cuivrique respectivement.

L'analyse des courbes, nous permet les constatations suivantes :

- la charge 76g est toujours celle qui donne une microdureté maximale aux verres traités et ne dépend pas donc de la température de préchauffage de la plaque.

- cette microdureté est beaucoup plus élevée pour une température de 580°C, relativement aux autres températures.

- la température présente un effet considérable sur la microdureté; une augmentation de celle-ci entraîne une amélioration de la microdureté du verre, ceci confirme les résultats obtenus par ROBREDO [24].

#### IV.6.3- Influence de la concentration :

Nous avons examiné l'action de la concentration de solution chlorure ferrique hexahydraté pulvérisée sur la surface du verre préalablement chauffée; en mesurant la microdureté des échantillons traités de cette façon; les résultats trouvés sont mentionnés dans le tableau IV-4.

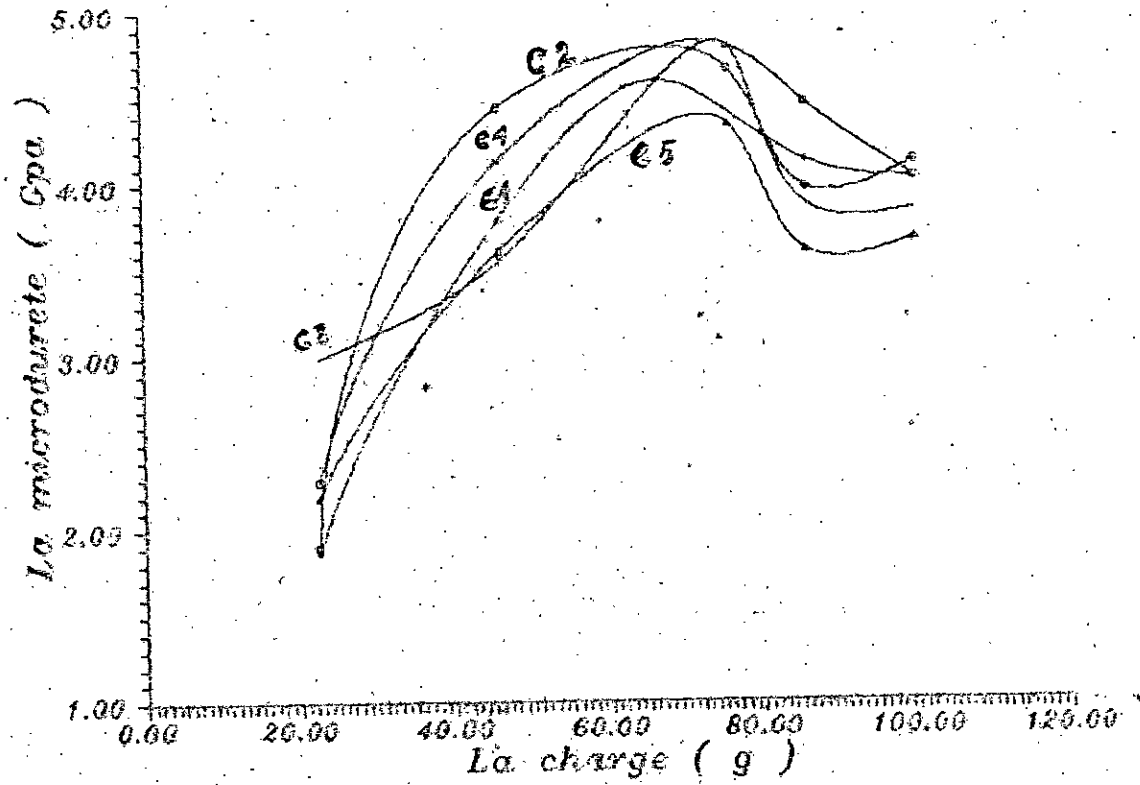


FIG VI-6 : Influence de la concentration ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $T=600^\circ\text{C}$   
 $C_1=20$  ;  $C_2=40$  ;  $C_3=60$  ;  $C_4=80$  ;  $C_5=100$  ( g/l )

Tableau IV-4 : La microdureté du verre traité par le chlorure ferrique hexahydraté à différentes concentrations et pour différentes charges

La microdureté H (GPa)					
Charge (g)	22.6	46.0	76.0	86.0	100
(g/l)					
20	1.869	3.798	4.598	4.131	4.031
40	1.901	4.445	4.665	3.976	4.126
60	2.996	3.555	4.803	3.880	3.850
80	2.757	4.138	4.803	4.468	4.031
100	2.188	3.614	4.345	3.612	3.680

L'allure des courbes de la microdureté en fonction de la charge pour différentes concentrations, est donnée par la figure IV-6, où le maximum est atteint toujours à la charge 76g. De ce fait, nous avons présenté la variation de la microdureté à cette charge, en fonction de la concentration qui est donnée par la figure IV-7, l'allure montre clairement une augmentation considérable de la microdureté avec la concentration qui atteint à son tour, un maximum pour une concentration comprise entre 60 et 80g/l.

En résumé, on peut retenir qu'une trempe thermique du verre augmente sa résistance aux rayures et aux abrasions. Cette résistance est augmentée de plus par un revêtement oxydo-métallique obtenu par le nitrate de cuivre trihydraté, pour lequel nous avons trouvé une meilleure microdureté.

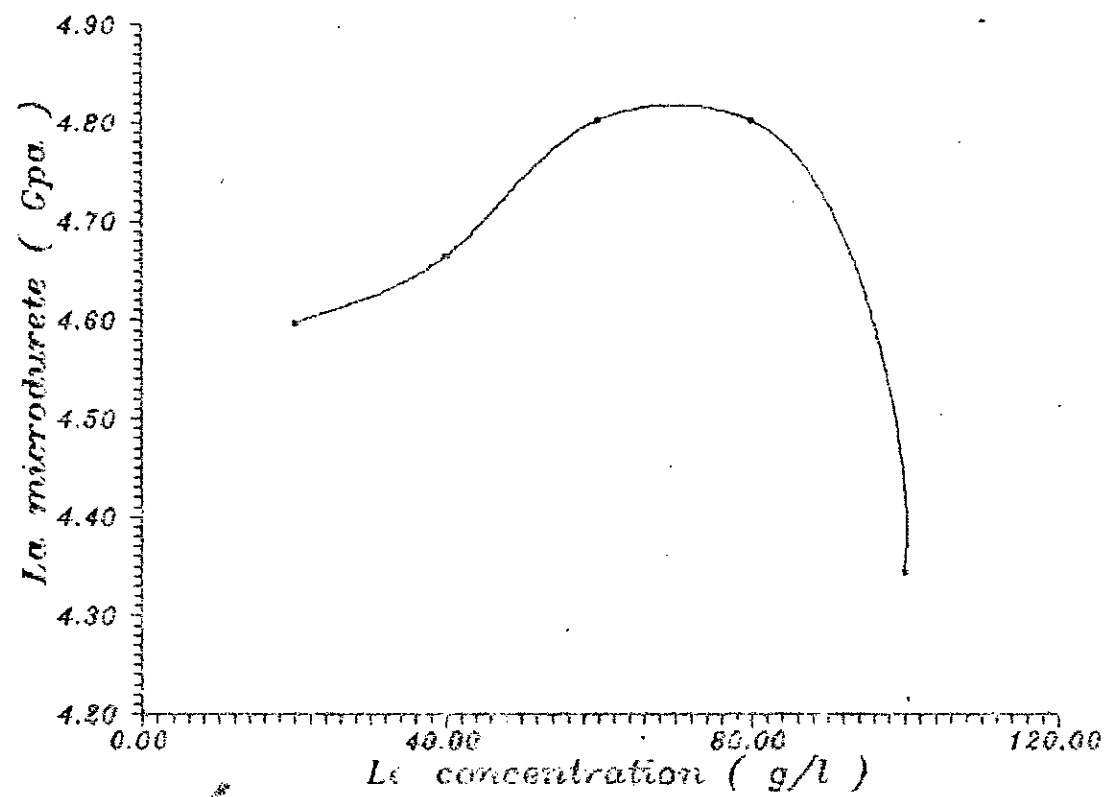


FIG VI-7 : Influence de la concentration , pour une charge = 75 g ;  
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $T=600^\circ\text{C}$ .



Les paramètres que nous avons étudiés et qui influencent sur la microdureté sont : la nature du sel, la charge appliquée, la température et la concentration.

Nous avons obtenu une microdureté maximale à la charge 76g, qui ne dépend pas d'autres paramètres.

La concentration de sel métallique à son tour, joue un rôle important sur l'état de surface du verre revêtu; une augmentation de celle-ci donne une structure plus compacte et une amélioration de la microdureté a été observée. C'est pourquoi, la recherche d'une concentration convenable pour chaque sel est difficile, car elle est liée au temps et à la température et liée aussi à la nature du sel.

D'une manière générale, il est plus correct de déterminer tous les facteurs optimaux pour chaque sel métallique.

## CONCLUSION :

L'objectif de cette étude était d'améliorer certaines propriétés du verre silico-sodo-calcique, type verre à vitre produit par l'entreprise nationale l'E.N.A.V.A., notamment des propriétés optiques, chimiques et mécaniques.

Le traitement superficiel retenu a été un revêtement oxydo-métallique par la méthode de pulvérisation; la raison de la simplicité de la technique, elle est déjà appliquée industriellement dans le cadre d'élaboration des verres fumés en grande surface.

Lors de ce travail, nous avons procédé à un revêtement oxydo-métallique par plusieurs sels métalliques, parmi laquelle nous avons retenu les sels suivants : le chlorure ferrique hexahydraté, le chlorure ferreux tétrahydraté, le nitrate cuivrique trihydraté, le chlorure cuivrique et l'acétate de cobalt tétrahydraté, qui donnent un revêtement uniforme et adhérent.

Les plaques du verre préalablement chauffées à 600°C, ont été pulvérisées par une solution de sel métallique à 100g/l pendant 15 secondes. Les revêtements obtenus donnent une coloration superficielle et une amélioration de la résistance chimique et mécanique; afin nous avons apprécié l'influence de la température et de la concentration.

Expérimentalement, les colorations obtenues lors du traitement sont de jaune-orangée pour le chlorure ferrique hexahydraté, jaune doré pour le chlorure ferreux tétrahydraté, ambrée grise pour le nitrate cuivrique, ambrée grise claire pour le chlorure cuivrique, grise-violette pour l'acétate de cobalt tétrahydraté. Les colorations ainsi obtenues ont été confirmées à l'aide des spectres d'absorption dans le visible qui illustrent les bandes d'absorption des oxydes présents dans le revêtement.

En raison des longueurs d'ondes faibles absorbées par les verres traités par le fer et le cuivre, ils peuvent trouver une application importante dans le cadre de protection, notamment :

- . Protection contre les rayonnements énergétiques et solaires
- . Protection de l'oeil contre les radiations dangereuses émanant de la fusion des métaux, de soudure.
- . Application dans l'emballage des produits chimiques photosensibles.

Ainsi la réflexion importante obtenue avec le cobalt fait que ce genre de traitement peut s'intégrer dans l'élaboration de miroirs semi-réfléchissants.

Une amélioration de la résistance chimique a été obtenue mais elle est faible et le verre n'a pas changé de classe.

Nous avons également examiné l'action de l'attaque chimique sur la coloration, pour laquelle une disparition totale de la couleur a été observée après l'attaque acide, tandis que la couleur persiste mais elle est d'intensité moindre, après l'attaque basique.

L'amélioration de la résistance mécanique a été estimée par les mesures de microdureté Vickers pour différentes charges; on a montré également l'influence de la nature de sel, la température et la concentration sur cette amélioration. Ainsi, une augmentation de la résistance mécanique a été obtenue pour chaque sel métallique, le renforcement maximal de la surface a été favorisé lors d'un traitement par le nitrate cuivrique trihydraté à 80g/l et à 580°C environ.

En conclusion, vu les améliorations obtenues, les verres traités par cette méthode peuvent s'intégrer dans les applications en milieux non agressifs tels que :

. Les verres traités par le cuivre présentent une grande résistance aux rayures et une absorption importante dans le visible à des longueurs d'onde faibles, de ce fait, ils peuvent être introduits dans la construction bâtiment comme façade des meubles par exemple.

. Les verres traités par le fer donnent une absorption des longueurs d'onde faibles mais une résistance aux rayures relativement faibles, leurs applications restent dans le cadre de protection.

. Les verres traités par le cobalt sont caractérisés par une réflexion, c'est pourquoi, ils sont utilisés pour l'élaboration de miroirs semi-transparents et des verres décoratifs.

Nous souhaitons pouvoir poursuivre nos efforts pour l'étude et l'amélioration des propriétés du verre algérien, par d'autres travaux plus approfondis, notamment, la mesure de l'épaisseur des couches superficielles déposées, étude de leur composition et leur structure et les profils de concentration.

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1] T.MICHALSKE, B.BUNKER, pour la science, 52.2,1988
- [ 2] J.ZARZYCKI, les verres et l'état vitreux, Masson,Paris,1982
- [ 3] F.YAGDOUB, Traitement superficiel du verre plat  
"Thèse de magister" génie chimique E.N.P. 1988
- [ 4] A.SADI, Influence de l'état de surface sur la résistance  
mécanique du verre "Thèse de magister" I.O.M.P. Sétif,1987
- [ 5] P.DANE "Guide pratique pour l'utilisation du verre dans les  
ensembles mécaniques", Dunod,Paris,1977
- [ 6] P.FIGANIOL, "Les industries verreries" Dunod,Paris 1966
- [ 7] K.WINNACKER,L.KUCHLER, "Traité de chimie appliqué :  
technologie minérale", Tome III, Ed.Eyrolles,Paris,1965
- [ 8] S.M.BUDD, Glass technology 227.28,1987
- [ 9] H.P.WILLIAMS, Glass technologie 34.16,1975
- [10] K.WINNACKER,L.KUCHLER, "Traité de chimie appliqué :  
technologie minérale", Tome IV, Ed.Eyrolles,Paris,1965
- [11] D.JANDELEIT, Verre Refract. 71.24,1970
- [12] S.M.BUDD. J. Non. Cryst. Sol. 55.19,1975
- [13] J.B. WARD, Glass technologie, 68.16,1975
- [14] E.RABIA, Etude revêtement oxydo-métallique du verre  
Projet de fin d'étude genie chimique E.N.P. 1982
- [15] C.R.BAMFORD, J. Non. Cryst. Sol. 47.1,1982

- [16] A. DURAN, J. M. FERNANDEZ NAVARRO, P. CASARIEGO, A. JOGLAR  
J. Non. Cryst. Sol. 391.82, 1986
- [17] H. SCHOLZE, "Le verre, nature, structure et propriétés"  
industrie de verre, Paris 1980
- [18] M. T. LAUGIER. Thin Solid Films. 243.117, 1984
- [19] H. MILLS, J. Non. Cryst. Sol. 47.27, 1982
- [20] L. D. BOGOMOLOVA, V. A. GAN'SHIN, V. A. JACHKIN  
J. Non. Cryst. Sol. 249.45, 1981
- [21] H. G. HECHI, Phys. Chem. Classes 9.179, 1981
- [22] D. E. CAMPBELL Métaux, Corrosion-industrie 1.629, 1970
- [23] G. BOURGEOIS, J. MATHIEU. Chimie et industrie génie chimique  
145.105, 1972
- [24] J. ROBREDO, M. L. CALVO et G. DUSOLLIER, Verres Réfract.  
49, 24, 1970  
J. CESSAC, "Chimie" Ed. Fernand Nathan, Paris, 1966
- [25] L. LAKHTINE. "Métallographie et traitement thermique  
des métaux" Ed. Mir Moscou, 1988
- [26] O. BEKHOUCHE, H. MAHQOUN. "Effet de l'environnement sur  
la tenacité du verre plat produit par l'ENAVA"  
Projet de fin d'étude, I.O.M.P., Sétif, 1992
- [28] D. DJARI, "Influence de traitement thermique et chimique  
sur la résistance du verre plat", projet de fin d'étude  
génie chimique, E.N.P., 1990