

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

lex

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet :

TRAITEMENT SUPERFICIEL  
DU VERRE  
PAR LA METHODE  
D'ECHANGE D'IONS.

Proposé par : D. LYAKOV Etudié par : M. BRADA  
F. YAGDOB.



Promotion : Juin 1983

DEDICACE

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

Que tous mes amis(es) trouvent ici le témoignage de mon affectueuse reconnaissance

Moussa BRADA

- J U R. Y -

Présidente : Mme BENDJAMA Zoubida Maitre Assistante à l'ENPA

Examineurs:

-Mme	ABBAS-TURKI F.	Maitre-assistante à l'ENPA
-Mme	YAGOUB F.	" " " "
-Mr	AMANOWICZ J.	Professeur à l'ENPA
-Mr	LIAKOV D.	Maitre de conférences à l'ENPA.

.../...

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

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous les Professeurs qui ont contribué à ma formation et tout particulièrement à Monsieur D. LIAKOV Promoteur et à Madame F. YAGOUB Co-Promoteur de ce sujet pour leur aide et leurs discussions si intéressantes .

Je remercie également:

Madame BENDJAMAA Présidente du Jury.

Madame ABBAS-TURKI et Monsieur AMANOWICZ qui ont bien voulu accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur TABET N. responsable du laboratoire de physique du solide (Institut de Physique de CONSTANTINE) ainsi qu'à tous ses collaborateurs.

Ma profonde reconnaissance va à Mme IGUERTSIRA L. responsable du laboratoire de développement et recherche de la P.C.A. et tout le personnel du laboratoire.

Et ceux pour leur contribution dans les analyses.

Que mes remerciements aillent également à M<sup>elle</sup> ALIA K. notre Chef de Département.

Ma gratitude va à M<sup>elle</sup> KHELLIL S . qui s'est chargée de la frappe avec gentillesse.

.../...

## TABLE DES MATIERES

### A. - PARTIE THEORIQUE :

- Introduction

- Aperçu Historique

I - Fabrication du verre Industriel

1.1 Introduction

1.2 Composition

1.3 Mise en forme

1.3.1 Fabrication du verre plat

1.3.2. Comparaison des différents procédés

II. Diffusion

II.1 Généralités

II.2 Lois de diffusion

II.3 Solution de l'équation de FICK

III. ANALYSE

III.1 Introduction

III.2 Absorption dans l'U.V visible

III.2.1 Rappel de définitions

III.2.2. Caractérisation d'une bande d'absorption

III.3 Microsonde Electronique

III.3.1 Principe

III.3.2 Définitions

III.4. Microscope Electronique à Balayage

III.4.1 Principe

III.4.2. Rappel des Phénomènes de base

III.4.3. Emission d'électrons et Rayonnements

IV. Surface et traitements superficiels du verre

IV. 1 Surface du verre

IV.2. Traitements superficiels du verre

V. Recherche Bibliographique

## B- PARTIE EXPERIMENTALE

### I-Mode opératoire

I-1- Choix du verre à traiter

I-2-Traitements préliminaires des échantillons de verre

I-3-Préparation du mélange produit d'argent Kaolin

I-4- Préparation de la pâte et traitement superficiel  
du verre

### II-Technique d'analyse du verre traité

II-1-Choix des méthodes d'analyse

II-2- Préparation des échantillons à analyser

II-2-1-Transmission UV visible

II-2-2-Microsonde électronique

II-2-3-Microscope électronique à balayage

### III-Résultats expérimentaux et interprétation

III-1-Spectre de transmission dans l'UV visible

III-1-1-Influence de différents paramètres

III-1-1-1-Influence de type de verre

III-1-1-2-Influence de différents produits d'Ag

III-1-1-3-Concentration des produits d'Argent  
dans la pâte

III-1-1-4-Influence de la présence de deux ions  
colorants simultanément

III-1-2- Cinétique de coloration

III-2-Profil de diffusion

III-3-Structure de la couche de diffusion

### IV- Conclusion

Bibliographie

## INTRODUCTION

Pratiquement, le traitement superficiel par la méthode d'échange d'ions permet l'amélioration des propriétés physiques et physico-chimiques de la surface des objets de verre déjà modelés.

En même temps, il permet d'obtenir une coloration superficielle à base d'ions d'argent ou de cuivre.

Cette méthode est souvent préférable par rapport aux autres procédés de colorations car la couleur obtenue est très résistante à l'abrasion et à l'éluotion.

Lors de cette étude on a étudié la coloration superficielle du verre plat par l'échange des ions d'argent et les ions alcalins du verre.

Le mode de traitement superficiele choisi est le traitement par pâte appelé cémentation.

On a étudié l'influence des différents paramètres tels que :

- Le type et la face du verre plat,
- La température et le temps de traitement,
- La composition de la pâte

et les différents produits d'argent (sels et oxydes).

Le verre est la plus vieille matière synthétique de l'humanité. Les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en EGYPTE; ils remontent à environ 3000 ans.

Mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant environ 4500ans.

Il s'agissait essentiellement des verres silico-sodo-calciques de composition très voisine des verres industriels actuels, qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des flux alcalins.

Au début le verre a été utilisé pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie.

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

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

La science du verre a fait des progrès décisifs et le verre a cessé d'être uniquement un matériau d'importance technologique réservé pour le bâtiment, les transports, l'emballage ou l'éclairage. Il a été promu au rang d'un matériau noble pour applications fines, hautement spécialisées en techniques électroniques ou optiques (lasers) et voit actuellement un champ prometteur nouveau s'ouvrir devant lui avec la mise au point des conducteurs photoniques pour les télécommunications. Il a été considéré comme un véritable milieu réactionnel, ce qui a donné naissance aux verres photosensibles, photochromes etc.....

Actuellement, on fait subir au verre différentes sortes de traitements, entre autres, les traitements superficiels tels que le sablage, l'écaillage, la métallisation sous vide, l'argenteure....

## 1. - FABRICATION DU VERRE INDUSTRIEL

### 1. 1. - INTRODUCTION

Le verre est obtenu par fusion aux environs de  $1500^{\circ}\text{C}$ , dans un four approprié, d'un ensemble de matières premières appelé " composition ", constitué en majeure partie de roches naturelles ( sable, calcaire ) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels ( carbonate de sodium ), pris en proportions définies.

Tous les constituants du mélange initial, exceptés les corps volatils qui s'échappent au cours de cette opération fondent ensemble en formant un liquide appelé verre fondu qui, par refroidissement, se solidifie sous forme de verre.

Le processus d'élaboration du verre fondu est presque toujours immédiatement suivi de la mise en forme et du refroidissement contrôlé, soit de l'objet définitif, soit d'une bande continue ( verre plat ).

### 1. 2. - COMPOSITION

Les verres fabriqués industriellement sont généralement des verres d'oxydes. On en distingue trois (3) groupes qui conditionnent par leurs genres et leurs qualités les propriétés caractéristiques du verre.

#### a) LES OXYDES FORMATEURS :

En se solifiant à l'état vitreux, ils provoquent la solidification vitreuse des autres formateurs du réseau tels que  $\text{SiO}_2$  ;  $\text{B}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$

b) LES OXYDES MODIFICATEURS : Ce sont  $\text{Na}_2\text{O}$  ;  $\text{K}_2\text{O}$  qui agissent comme fondant et abaissent la température de fusion du verre. La solubilité des verres d'oxydes dans l'eau est supprimée en ajoutant  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$  ou  $\text{BaO}$ .

.../...

### C. ) CONSTITUANTS SECONDAIRES

Ce sont  $As_2 O_3$  et  $Sb_2 O_3$  pour faciliter l'affinage,  $Mn O_2$  ou  $Se$  pour améliorer par compensation le résidu de coloration par les traces d'ox. des de fer.

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

Exemple de composition du verre plat en % pondéraux.

$Si O_2$  : 72,5 ;  $Al_2 O_3$  : 1,5 ;  $Na_2 O$  : 13 ;  $K_2 O$  : 0,3

$Ca O$  : 9,3 ;  $MgO$  : 3 ;  $Fe_2 O_3$  : 0,1.

#### 1. 3. MISE EN FORME :

On distingue trois principaux types de produits fabriqués

- Verre plat ( verre à vitres, verre à glace )
- Verre creux (bouteilles, Gobeletteries, ampoules ).
- Fibres de verre.

Dans le présent exposé on s'intéressera au verre plat .

exposé on s'intéressera

L'appellation du verre plat s'applique au verre à vitres (étiré) dont les faces ne subissent aucun traitement, et à la glace obtenue par polissage soigné d'une feuille de verre.

La glace n'est pas un miroir, elle le devient par l'opération de l'étamage.

Au verre plat sont rattachés les verres imprimés, obtenus comme la glace brute par laminage continu.

C'est cette continuité qui caractérise au fond la fabrication du verre plat, produit en ruban continu, découpé en bout de chaîne.

#### 1. 3.1. FABRICATION DU VERRE PLAT :

- 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 recuisson pour relâcher les tensions internes qui empêchent le découpage.

La feuille brute n'est ni 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 de sable et d'eau.

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

## B. ) ETIRAGE :

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 faces naturellement polies.

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

Il existe quatre procédés :

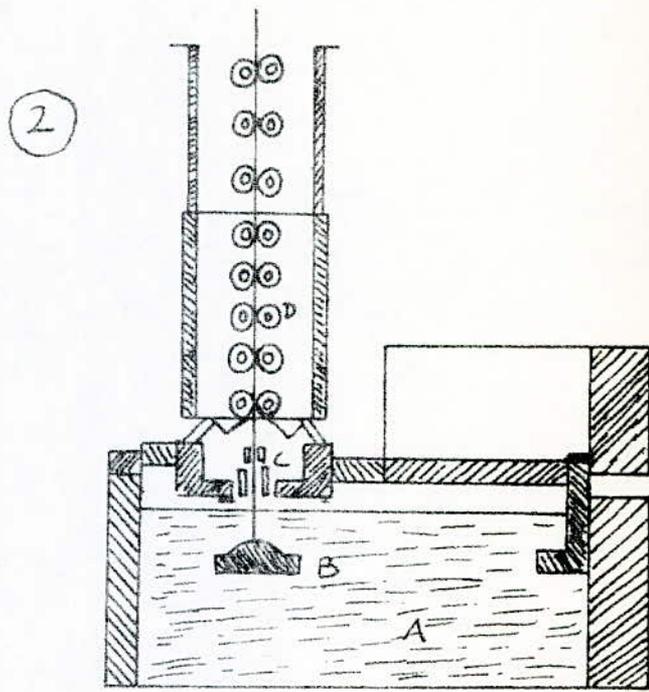
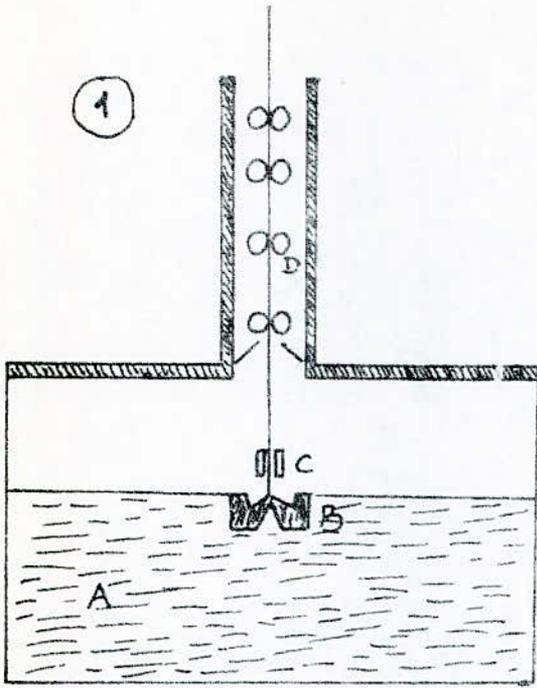
- 1/ - Procédé Fourcault
- 2/ - Procédé Libbey - OWENS
- 3/ - Procédé Pittsburg
- 4/ - Procédé Float.

### 1. 3. 2. COMPARAISON DES DIFFERENTS PROCÉDES :

Le principe est le même pour les trois premiers procédés c'est l'application sur la surface du verre d'un grand peigne métallique appelé amorce, qui doit être levé lentement en entraînant une nappe de verre.

La différence entre les deux premiers procédés est très importante.

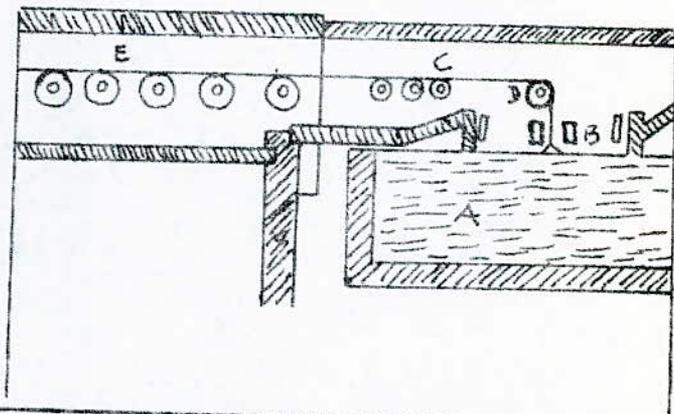
Dans le procédé fourcault, la feuille s'élève verticalement à travers un puits de recuisson.



A: Verre en fusion  
 B: Débiteuse avec fente d'étirage  
 C: Refroidisseurs  
 D: Rouleaux de guidage

B: Pièce réfractaire "Draw-bar"

3



A: Compartiment de fusion  
 B: Refroidisseurs  
 C: Compartiment d'étirage  
 D: Rouleau glorieux  
 E: Compartiment de réception

Procédés d'étirage du Verre à vitres :

1. FOURCAUT.

2. PITTSBURG.

3. LIBBEY-OWENS

Dans le procédé " LIBBEY OWENS " dûe à colburn, la feuille est pliée peu de temps après sa formation et elle continue son chemin horizontalement en s'appuyant sur des rouleaux.

Quant au procédé Pittsburg, il ne diffère du premier qu'au point de naissance de la feuille de verre qui est prélevée à la surface du bain main non dans une débitense.

#### PROCEDE " FLOAT "

-----

Au début ce procédé consistait à former d'abord un ruban de verre par laminage, puis à déposer. Celui ci encore à l'état ramolli sur la surface d'un bain d'étain fondu sur lequel il flotte.

La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface libre du bain, la face opposée est rendue plane grâce à l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le ruban de verre sur le bain.

La plaque de verre ainsi obtenue comporte donc deux faces différentes, l'une est la surface polie naturelle d'un bain de verre, l'autre est la surface plane d'une interface verre - étain fondu.

Actuellement, on coule le verre en fusion directement sur le bain au moyen d'un déversoir .

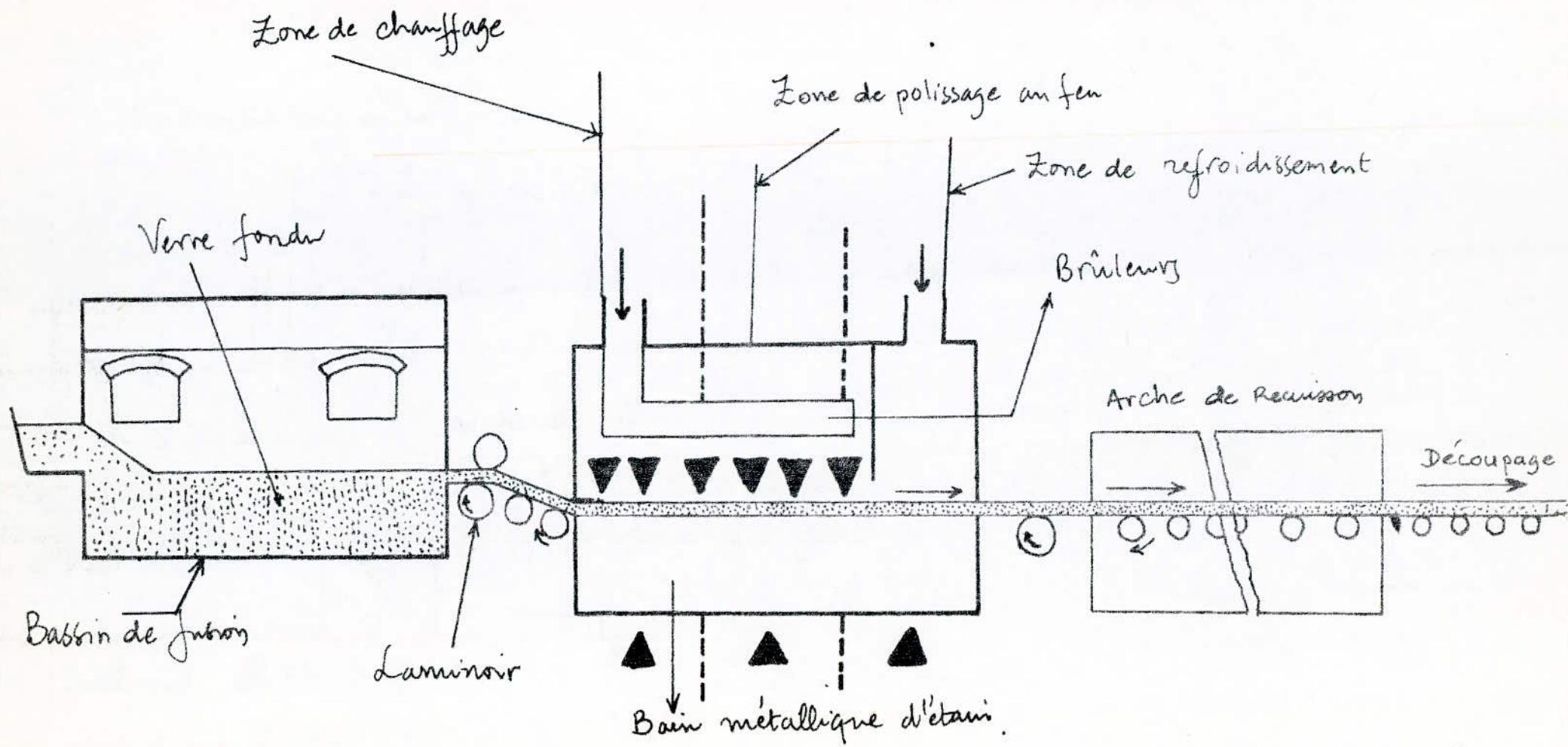
L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme ( 4,8 et 6 mm ) .....

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

L'avantage principal de ce procédé est l'obtention : d'une qualité optique élevée et une planéité proche de celle de la glace sans nécessiter un polissage.

Quant à l'installation, elle nécessite un contrôle de l'atmosphère au dessus du bain qui doit être neutre ou faiblement réductrice pour éviter l'oxydation du bain et maintenir constante la tension superficielle dont dépend l'épaisseur de la feuille.

Le verre flotté est d'une qualité inférieure à celle de la glace mais supérieure à celle du verre à vitres.



(4)

Schéma du Procédé FLOAT

II. - 1. Généralités.

La diffusion est le mouvement, sous l'influence d'un stimulus physique d'un des composés d'un mélange.

La cause la plus commune de la diffusion est un gradient de concentration des substances : ce gradient, tend à créer un mouvement dans une direction telle que l'égalité se rétablisse.

Mais, quand il est maintenu par introduction constante d'une partie de la matière à l'endroit de plus forte concentration, et par son élimination à l'endroit de plus faible concentration, il se produit une diffusion constante (5).

Les phénomènes de diffusion, c à d de 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, la coloration, .....etc .....

On définit une grandeur physique : le coefficient de diffusion qui intervient dans deux lois fondamentales appelées lois de F I C K.

L'exposé qui suit sera consacré surtout aux verres d'oxydes ; on étudiera la diffusion ionique où les espèces migratrices sont des ions (1)

II. - 2. LOIS DE DIFFUSION : (1)

II. 2. 1. EQUATIONS DE F I C K

La loi de transfert par diffusion est donnée par :

c'est la 1ère loi de Fick

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

J : le flux suivant x de l'espèce diffusante c à d la  
 .../...

la quantité transportée par unité de temps et par unité de section

C : la concentration

D : le Coefficient de diffusion.

Pour établir les variations de concentration avec le temps, on applique l'équation de continuité.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-J)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (2)$$

si D est une constante, indépendante de la concentration on a :

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \quad (3)$$

c'est la 2<sup>ème</sup> loi de Dick

La distribution de l'espèce diffusante est donnée par la solution de l'équation (2) ou (3) avec des conditions initiales et des conditions aux limites déterminées.

### II. - 3. SOLUTION DE L'EQUATION DE FICK

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

On cherche à se placer dans les situations géométriques simples où la solution de l'équation de FICK est connue.

En déterminant le profil des concentration de l'espèce diffusante au bout d'un temps déterminé on en déduit le coefficient de diffusion.

Indiquons les solutions suivantes de l'équation de FICK

#### a) SOURCE PLANE INSTANTANEE :

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_0 \delta(x) && \text{pour } t = 0 \quad (\delta(x) : \text{Fonction de} \\ C(x, t) &= 0 && \text{pour } t > 0 \text{ et } x > 0 \quad \text{DIRAC} \end{aligned}$$

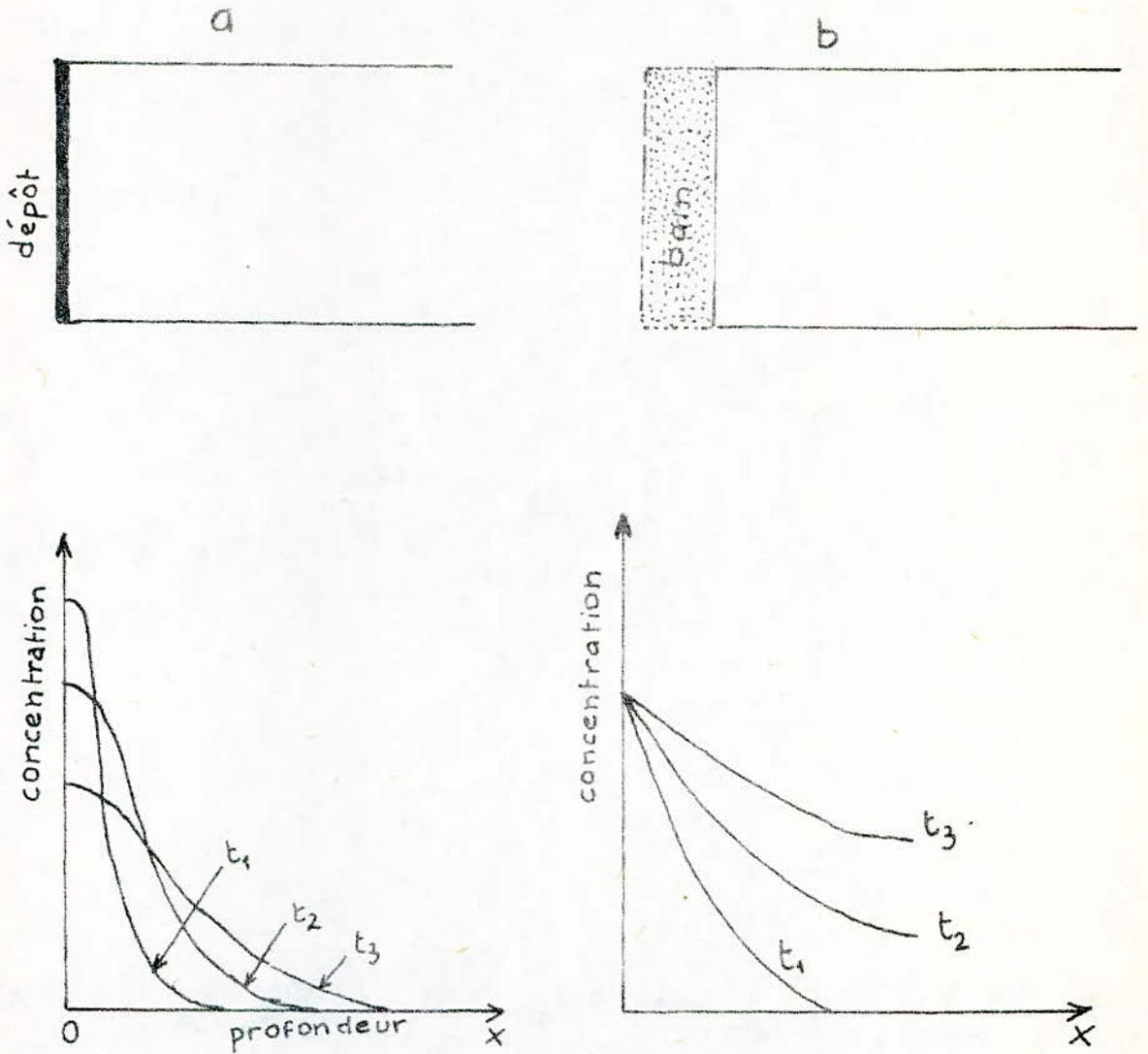


FIG. 1.11]- Types d'expériences de diffusion et évolution des profils de diffusion correspondants :

- a. source plane instantanée.
- b. source constante.

Ceci correspond pratiquement à l'application d'une couche mince contenant une concentration  $C_0$  de la substance diffusante sur une face plane d'un solide indéfini; (fig.a). La solution est la fonction suivante dans ces conditions:

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

En sectionnant le solide en tranches minces perpendiculaires à  $x$  et en déterminant  $C(x)$  au bout d'un certain temps  $t$ , on obtient la constante de diffusion à partir du graphe  $\ln C = f(x^2)$ , qui est linéaire.

b) Source constante:

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

$$C(x,t) = C_0 \quad \text{pour } x=0 \quad \text{et } t > 0$$

$$C(x,t) = 0 \quad \text{pour } x > 0 \quad \text{et } t=0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x \rightarrow 0 \quad \text{et } t > 0$$

(fig.b.)

La solution est donnée par :

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

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

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

Pratiquement, ceci correspond à l'immersion du solide dans un bain agité contenant la substance diffusante (par exemple: un bain de sel fondu contenant l'isotope radioactif).

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

$$Q = 2 C_0 \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

### III - ANALYSE

#### III. - INTRODUCTION

Pour l'analyse de la composition chimique des zones superficielles du verre, on utilisait des techniques chimiques classiques.

EXEMPLE : Titrage chimique dans le cas de l'extraction des ions alcalins des verres soumis à l'action de l'eau ou des solutions acides pour déterminer la teneur globale en alcalins des zones superficielles. ( 1 ).

On utilisait également la spectrométrie Infra Rouge et U V visible.

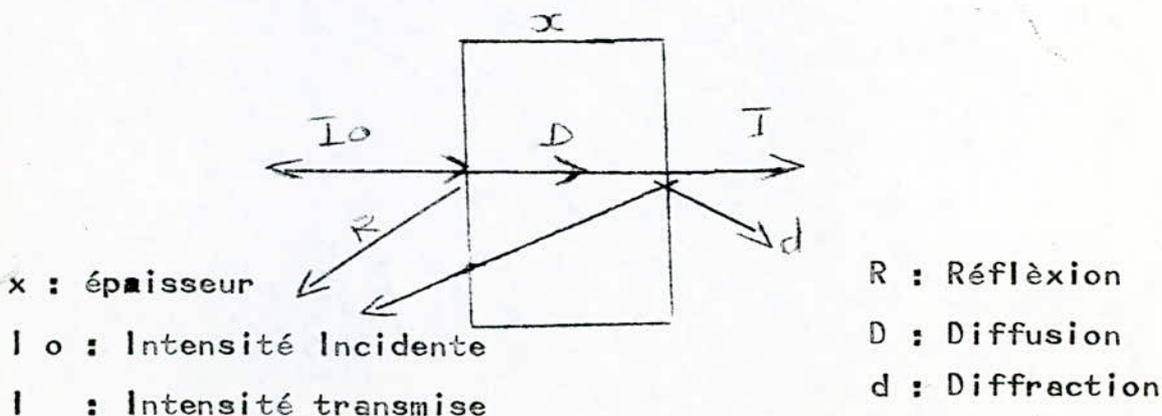
Actuellement on applique des techniques spectrométriques d'analyse de surface très sophistiquées à l'études des zones superficielles des verres. ( voir tableau ). ( 1 ).

Dans toutes ces méthodes, on étudie l'émission, par les zones superficielles du matériau des particules, photons, électrons ou ions sous l'action d'un flux de particules qui bombardent l'échantillon. Le flux émis qui peut être détecté et analysé renferme l'information sur la composition chimique des couches.

#### III. - 2. ABSORPTION DANS L'U.V VISIBLE

Généralement si un rayon lumineux traverse une plaque de verre ( lame ) son intensite va diminuer à différents niveaux durant tout le parcours.

Il se produit alors des pertes par réflexion et par diffraction au niveau niveau des surfaces air - verre et verre air, puis des pertes par diffusion. ( 9 )



a - Indice de réfraction : ( N ) ( 9 )

C'est le chiffre caractérisant la déviation subie par un rayon lumineux, passant de l'air dans le verre, d'après la loi de Descartes.

$$\sin i = N \sin r$$

( i et r ) étant respectivement les angles d'incident et de refraction.

b) Coefficient d'absorption ( E ) : ( 1 )

La fraction de l'intensité lumineuse absorbée dépend de E et de l'épaisseur d x traversée.

$$\frac{d I}{I} = - E d x$$

L'atténuation de la lumière traversant un matériau d'épaisseur X est donnée par :

$$I = I_0 \cdot \exp ( - E x )$$

LOI DE BEER LAMBERT

L'absorption peut être due à un ion particulier , le coefficient est alors proportionnel à la concentration ( C ) de l'ion ; Dans ces conditions  $E = \epsilon \times$

$\epsilon$  : est le coefficient d'extinction on a alors :

$$I = I_0 \exp ( - \epsilon \cdot x )$$

c) TRANSMISSION ( T % ) ( 9 )

On définit la transmission de la lumière comme étant le rapport de la lumière transmise à celui de la lumière

incidente d'où :

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

.../...

d) DENSITE OPTIQUE ( D.O ) : ( 9 )

15

À la place de la transmission, on considère souvent la densité optique ( D.O. ) définie par la relation :

$$D.O = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

La relation qui existe entre la densité optique et la transmission est la suivante :

$$D.O = E.C.X = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \text{Log} \frac{1}{T}$$

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

III . 2. 2. - CARACTERISATION D'UNE BANDE D'ABSORPTION

Les principales caractéristique d'une bande d'absorption sont sa position et son intensité.

Dans le U V visible, les molécules qui absorbant sont celles présentant une déficience en électrons.

L'absorption en U V dépend alors de la déficience en électrons et de leurs arrangements dans la molécule .

III. 3. MICROSONDE ELECTRONIQUE : ( 6 )

III. 3. 1 - PRINCIPE

Le principe de la méthode de microanalyse par sonde électronique également appelée microanalyse par rayons X est le suivant :

Un faisceau électronique fin, d'un diamètre de l'ordre de  $1/\mu\text{m}$ , est dirigé sur un point particulier de la surface d'un échantillon dont on désire étudier la composition chimique. Le petit volume de matière irradiée de l'ordre de  $1 \text{ mm}^3$  émet un spectre de rayons X qui contient les rayonnements caractéristiques des éléments présents au point d'impact. L'analyse de ce spectre de rayons X permet de reconnaître les éléments présents et de déterminer leurs concentrations. ( 6 ).

.../...

EXCITATION EMISSION	PHOTONS	ELECTRONS	IONS
PHOTONS	Fluorescence X ( X R F )	MICROSONDE Electronique ( E M P )  Spectrométrie Auger (AES)  Microscopie Electronique à balayage ( S E M )  Microscopie électronique à transmission ( T E M )	Composition superficielle par analyse de la radiatio induite par l'impact de particules neutres et ions (SCANIR).
	Spectrométrie de réflexion dans IR ( I R R S )		Spectroscopie des rayons X induits par particules chargées ( C P X S )
	ELLIPSONOMETRIE		Activation induite par particules chargées. ( C P A A ).
	SPECTROMETRIE des Photoélectrons ( ESCA )		
	IONS		MICROSONDE LASER
Analyse de masse par micro- sonde ionique ( I M M A )			
Spectroscopie de diffusion des ions ( I S S ).			
Retrodiffusion Rutherford			

III. - 3. 2. - DEFINITION

On appelle sonde le **faixeau électronique** utilisé pour bombarder l'échantillon ; ce faixeau frappe la surface sous l'incidence normale , et le diamètre de sonde est le diamètre du cercle contenant à l'impact la plus grande partie des électrons.

Le courant de sonde est naturellement le courant transporté par le faixeau et se mesure en nanoampère (  $10^{-9} \text{ A}$  ) ou en picoampère (  $10^{-12} \text{ A}$  ).

L'énergie des électrons à l'impact correspond à la haute tension appliquée à la source d'électrons ( canon de l'instrument ). Les rayons X sont analysés en général dans un cône de quelques degrés d'ouverture dont l'axe fait avec la surface de l'échantillon un angle dit d'émersion. Les longueurs d'ondes rencontrées sont mesurées en nanomètre ( nm ) ou en angstrom ( Å ) (  $1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$  )

Les signaux X mesurés ne sont jamais très intenses et leur détection met généralement en évidence l'arrivée individuelle des photons sous forme d'impulsions électriques successives ou coups, les intensités étant ainsi mesurées en coups par seconde ( C/S ) , ( 6 ).

III. 4. - MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ( M.E.B. )

III. - 4. 1 PRINCIPE

Dans sa forme de base, le M.E.B. ( en anglais S.E.M, Scanning Electron Microscope ) permet l'examen de la surface d'objets massifs par mesure d'un paramètre caractéristique de la surface au cours de son exploration par un fin faixeau d'électron.

Le paramètre mesuré est le plus souvent, le coefficient d'émission électronique secondaire. L'instrument comporte donc essentiellement les moyens nécessaires pour créer et dévier un faixeau d'électrons ; les moyens de mesurer la variation du paramètre choisi au cours du balayage et des dispositifs pour reconstituer l'image et l'enregistrer. ( 7 ).

III. 4. 2. RAPPEL DES PHENOMENES DE BASE :

Lorsque des électrons dotés d'une énergie de quelques Kev frappent une cible solide, celle ci emet des électrons d'énergies variées et des rayonnements. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont la base de la microscopie à  
.../...

balayage, tandis que les rayons X caractéristiques sont la base de la microanalyse. ( 7 ).

III. 4. 3. EMISSION D'ELECTRONS ET DE RAYONNEMENTS :

PENETRATION DES ELECTRONS

Les électrons pénétrant dans l'échantillon y subissent, avec les atomes constitutifs des interactions, soit élastiques pratiquement sans perte d'énergie, soit inélastiques et accompagnées de changement de direction et de diffusion par Unité de distance.

Les électrons primaires subissent ainsi un nombre élevé de collisions avant d'être arrêtés ou de ressortir du matériau en atteignant la surface ( électrons rétrodiffusés ).

## IV SURFACE ET TRAITEMENTS SUPERFICIELS DU VERRE

### IV. 1. - SURFACE DU VERRE

La surface joue un rôle important sur la résistance mécanique du verre et, sa nature diffère selon le mode de fabrication du matériau industriel ( ex : le float glass ).

Quant à son étude elle a été toujours considérée comme primordiale bien que techniquement difficilement abordable.

La couche superficielle du verre comprend une zone, qui peut s'étendre jusqu'à une profondeur de 10  $\mu$ m et plus, dans laquelle les propriétés physico-chimiques peuvent subir des variations rapides.

Les phénomènes de dégradation superficielle chimiques ou mécaniques diminuent les propriétés mécaniques normales.

L'attaque fluorhydrique de la surface permet d'éliminer les couches superficielles et d'augmenter les performances.

### IV. 2. - TRAITEMENTS SUPERFICIELS DU VERRE

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

Les techniques de renforcement chimique telle que la trempe chimique par échange ionique changent la composition des couches superficielles et font accroître la résistance mécanique du verre.

La résistance chimique contre l'action des vapeurs d'eau et des conditions atmosphériques est augmentée.

Le Traitement de la surface du verre par la méthode d'échange d'ions donne une coloration superficielle dans le cas des ions de cuivre et d'argent ; et, en même temps, il permet l'amélioration des propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques de la surface du verre.

Différents méthodes de traitements superficiels sont proposés :

.../...

## 1.- DESALCALINISATION :

En diminuant superficiellement la teneur en alcalis du verre, on crée une couche superficielle désalcalinisée.

Dans la pratique on y arrive en traitant des objets en verre dans une atmosphère contenant des gaz (  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ , ..... ) ou dans une solution acide.

Dans le cas des traitements par les gaz, les ions alcalins extraits participent à la formation du sel ( sulfate, carbonate, chlorure, ..... ) qui se rassemblent à la surface sous forme de poudre soluble.

La désalcalinisation peut avoir lieu au cours de la recuisson.

## 2. - TRAITEMENT PAR SELS FONDUS

Cette technique est appliquée pour la trempe chimique et pour la coloration du verre.

En immergeant la plaque de verre dans un bain de sels fondus appropriés, on provoque des échanges superficiels; les cations alcalins du verre diffusent depuis la surface vers le bain et sont remplacés par les cations du sel fondu cheminant en sens inverse.

Dans le cas de la trempe chimique deux variantes sont possibles :

a) On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible.

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

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

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

.../...

b) 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 sels de potassium fondu l'ion  $\text{K}^+$  plus volumineux entrant dans le réseau provoque l'expansion, donc la mise en compression superficielle des couches.

Dans le cas des colorations du verre on remplace superficiellement les ions alcalins par les ions colorants tels que les ions d'argent et de cuivre.

Par exemple,  $\text{Na}^+$  ( $r = 0,98 \text{ \AA}$ ) est remplacé par  $\text{Ag}^+$  ( $r = 1,13 \text{ \AA}$ ) à partir d'un bain de sels fondus contenant  $\text{Ag}^+$ .

### 3 - CEMENTATION :

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

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

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

Les ions d'argent pénètrent dans la surface à une certaine profondeur.

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

Les atomes métalliques sont regroupés par migration et agrégation sous forme de colloïdes ou particules cristallines.

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

## I - M O D E    O P E R A T O I R E :

### I 1. - C H O I X   D U   V E R R E   A   T R A I T E R

On a deux types de verre à traiter :

- Le float glass ( noté F.G. ) de dimensions 20X30X5 mm et le verre à vitres appelé verre normal ( noté V. N ) de dimensions 20 X 35 X 5 mm.

Pour le float glass : les deux faces sont différentes, l'une est formée en contact du bain métallique d'étain ( notée F.G. face S n ) ; l'autre face est formée en contact de l'atmosphère du four notée ( F . G . f . F ) .

Quant au verre normal les 2 faces se ressemblent ; mais, il faut traiter les plaques du même côté.

### I. 2 - T R A I T E M E N T   P R E L I M I N A I R E   D E S   E C H A N T I L L O N S   D E   V E R R E :

On coupe le verre en petites plaques de dimensions connues. On les plonge dans l'alcool à brûler pour les dégraisser durant 15 mm environ.

On les laisse sécher à l'air libre , ensuite , on les nettoie à l'aide d'un tissu très propre.

Ceci étant fait, on les dépose sur une plaque de verre support après avoir choisi la face à colorer ( face Sn ou face four pour le F G ) et , pour le verre normal on traite l'une des faces car elles sont identiques.

### I. 3 P R E P A R A T I O N   D U   M E L A N G E   (   P R O D U I T   D ' A R G E N T   -   K A O L I N )

A l'aide d'un broyeur mécanique on broie le produit d'argent à deux ou trois reprises ; ensuite, à l'aide d'un broyeur à agâte en petites quantités.

Le kaolin est broyé dans une pulverisette, le produit obtenu est tamisé à travers un tamis de plus faible diamètre ( 0,8 mm ) .

Les deux produits étant broyés ainsi à part, on prépare alors le mélange, de concentration voulue, qu'on rebroie encore dans un broyeur mécanique surtout pour le mélangeage.

...//...

## I. 4 - PREPARATION DE LA PATE ET TRAITEMENT SUPERFICIEL DES PLAQUES DE VERRE

Dans un creuset, on dépose une quantité pesée du mélange ( produit d'argent - Kaolin ) , de rapport de masse ( ou de concentration ) connue , qu'on rebroie encore un autre fois en petites quantités dans un broyeur à agâte.

Ensuite, on verse la résine diluée, goutte à goutte , tout en mélangeant à l'aide d'un pinceau jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse bien homogénéisée.

La pâte ainsi obtenue est déposée sur la face désirée de la plaque de verre choisie.

On traite ainsi huit plaques avec la même pâte de telle façon que la quantité déposée soit uniforme et homogène.

Les plaques traitées sont séchées à l'air libre durant 20 mm , ensuite dans une étuve à 200 °C et finalement cuites durant un temps bien déterminé, dans un four à moufle à la température voulue.

Après le recuit, elles sont tirées et déposées dans une étuve à 200 °C afin d'éviter un choc thermique, puis elles refroidissent à l'air libre et finalement elles sont lavées et nettoyées.

## II. TECHNIQUES D'ANALYSE DU VERRE TRAITÉ :

### II . 1 CHOIX DES METHODES D'ANALYSE

On a choisi trois méthodes d'analyse des plaques de verre traitées :

1. - Obtention des spectres de transmission dans l'U V visible à l'aide d'un spectrophotomètre.

2. - Profils de diffusion de l'argent dans la surface du verre par une microsonde électronique CAMEBAX.

3. - Structure de la couche superficielle de diffusion par un microscope électrique à balayage ( M. E. B. ) type philips.

.../...

## 11. - 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS A ANALYSER :

### 11. 2. 1 TRANSMISSION U V VISIBLE

Les plaques de verre traitées sont nettoyées à l'alcool à l'aide d'un appareil à Ultra son . Ensuite , elles sont déposées perpendiculairement devant la source de lumière U V visible.

### 11. 2. 2. MICROSONDE ELECTRONIQUE

La plaque de verre à analyser est coupée afin d'avoir la surface présentant l'épaisseur de la couche diffusée. L'échantillon coupé est enrobé dans une résine polyméricante au cours de l'enrobage à l'aide d'un durcisseur liquide.

On polit ensuite l'échantillon enrobé à maintes reprises à l'aide des papiers de verre de grosseur décroissante et, finalement avec une pâte très fine à base de diamant.

Après vérification du polissage de l'échantillon à l'aide d'une loupe, on dépose une mince couche de carbone sous vide pour que la surface soit conductrice.

On relie ensuite la surface examinée avec le porte échantillon par une pâte d'argent séchée.

Finalement on introduit l'échantillon ainsi préparé à l'intérieur de la microsonde.

### 11. 2. 3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ( M. E. B. )

De la même façon que pour la microsonde électronique on coupe la plaque de verre traitée pour obtenir la surface fraîche présentant l'épaisseur de la couche diffusée.

On dépose ensuite une couche nécessaire et suffisante d'or sous vide pour que la surface soit aussi conductrice.

Ceci étant fait on relie la surface examinée au porte échantillon par une pâte d'argent séchée comme pour la microsonde électronique.

Enfin, l'échantillon est introduit à l'intérieur de l'appareil.

V. - RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Le traitement superficiel du verre est connu depuis le moyen âge. Les peintres ont utilisés la cémentation pour la coloration des vitres des châteaux et des églises dès le XI<sup>ème</sup> Siècle.

On appliquait cette méthode pour l'art verrier et bijouterie. Cette technique s'est développée par la suite, et actuellement, elle tend à améliorer les propriétés de la surface du verre - grâce à un échange ionique contrôlé - telles que : les propriétés mécaniques, optiques, la résistance chimique, .... etc ....

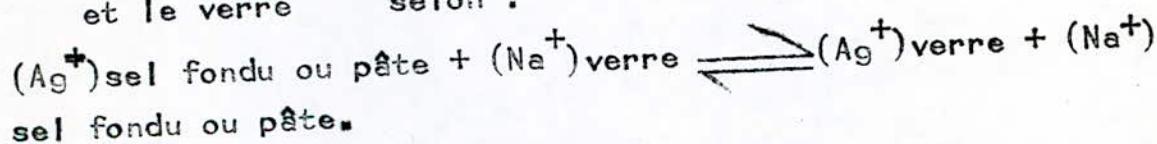
L'échange d'ions, la diffusion, l'influence des différents facteurs ( la dissociation des produits contenant les ions colorants, le temps et la température de traitement, la nature de la coloration cà d colloïdes ou cristallisation des particules ) ont toujours été l'objectif des recherches.

Beaucoup d'oeuvres sont consacrés à l'échange d'ions colorants avec les ions alcalins dans les différents types de verre.

- Frishat et CO - auteurs ( 10 ) ont distingués plusieurs phases importantes de l'échange d'ions.

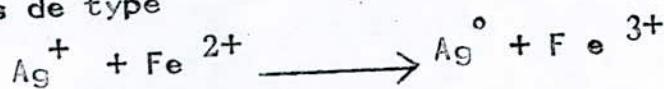
Par exemple pour l'échange d'ions argent avec les ions Na :

- a) diffusion des ions colorants vers la surface du verre .
- b) Réaction à l'interface.
- c) Interdiffusion des ions entre le sel fondu ( ou la pâte ) et le verre selon :

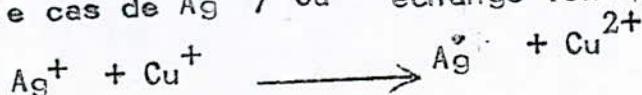


- d) transport des ions alcalins de la surface du verre au sel fondu ( ou à la pâte ).

e) Réduction des ions colorants jusqu'à l'état neutre par des ions des éléments de transition ( par exemple Fe<sup>2+</sup> présent toujours comme impureté dans le verre ) par le transfert des électrons de type



ou dans le cas de Ag<sup>+</sup> / Cu<sup>+</sup> échange ionique simultanément



... // ...

- f) Migration des ions colorants dans la surface du verre.
- g) formation de centres de coloration par agrégation et cristallisation des atomes métalliques jusqu'à des particules microscopiques.

R. Meistruig, G.H. FRISHAT et H.W. Hennicke ( 13 ) ont étudiés les phénomènes cinétiques accompagnant la coloration des verres par cémentation dans différents verres modèles et dans un verre industriel. On a 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'échange ionique ont été établis à l'aide d'une microsonde électronique.

Dans le cas d'un échange d'ions argent - alcalins on a pu déterminer pour les verres modèles un coefficient d'interdiffusion, pratiquement indépendant de la concentration lorsqu'on utilisait Ag cl fondu. Par contre en présence de Ag NO<sub>3</sub> fondu, les verres d'alcalis mixtes ( Na<sub>2</sub> O - K<sub>2</sub> O ) ont fournis des coefficients d'interdiffusion dépendant de la concentration.

Ils ont conclu que les colorations de la surface de verre obtenues par échange ionique sont fonction des pâtes utilisées, de la température et de la durée de cuisson, ainsi que de l'atmosphère.

- La diffusion d'argent dans un verre modèle au contact du nitrate d'argent fondu à température 350 °C ( 14 ) et dans un verre industriel au contact d'un mélange de nitrate de sodium et d'argent à la même température ( 15 ) a été étudiée.

Le profil de concentration d'argent dans le verre a été établi à l'aide d'une microsonde électronique.

En même temps, on a éliminé, couche à couche, la quantité diffusée dans la surface du verre à l'aide d'une attaque d'acide fluorhydrique. On a également déterminé la répartition d'argent à l'aide d'un titrage potentiométrique. Dans le cas du mélange du nitrate d'argent et de sodium la quantité d'Ag<sup>+</sup> diffusée et sa répartition ne changent pas pour une quantité de nitrate d'argent inférieure à 20 moles ( 15 ).

Une étude sur l'interdiffusion sodium - argent a été faite pour les verres du système Na<sub>2</sub>O - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> (16)

Le coefficient d'interdiffusion est déterminé dans l'intervalle de température 275 - 375 °C en utilisant un bain de nitrate d'argent fondu à l'aide d'une microsonde électronique.

.../...

- KOBAYASHI a réalisé une étude sur les couches d'interaction d'ions  $Ag^+$  et  $Cu^+$  diffusant dans un verre sodo-calci-que ( 17 ).

Il a étudié les réactions d'oxydo-réduction, la formation de colloïde et les profils de diffusion dûs à un échange d'ions  $Ag$  et  $Cu$  à l'aide des spectres optiques et du R.P.E. ( Raisonance Paramagnétique Electronique ).

Les absorptions optiques colloïdales mettent en évidence certaines tendances dépendant de la composition dans des sels fondus  $NaNO_3 - AgNO_3 - CuCl$ .

La coloration dûe à la diffusion de  $Ag^+$  joue un rôle primordial. Par contre, celle dûe à la diffusion de  $Cu^+$  est supprimée à cause de la présence des ions  $Cl$  dans les sels fondus.

Après irradiations aux rayons  $\gamma$ , les intensités de  $Ag$  se trouvaient renforcées. On observe la croissance de Colloïdes d'argent. Il n'y a pas eu de spectre de  $Cu$  après irradiations intenses aux rayons  $\gamma$ .

- Le même auteur ( 18 ) a effectué une étude sur l'inter-diffusion d'argent dans le verre du système (  $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - R_2O$  ) où  $R$  peut être  $Na, K$ .

Il a utilisé la transmission optique, la RMN ( Raison-nance Magnétique Nucléaire ) et les méthodes chimiques d'analyse.

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 ( $Al_2O_3$ ).

La composition du verre influe indirectement sur la diffusion et la formation de colloïdes.

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

- la composition chimique et la structure du verre.
- la composition des pâtes ou des sels fondus ( concentration et nature des sels );
- la température et la durée du traitement ;
- l'atmosphère du four .....

Comme méthode d'analyse, on utilisait la microsonde électronique, les spectres optiques, RMN, RPE, ainsi que les méthodes chimiques.

Avant d'aborder la partie expérimentale proprement dite, on signale les produits, le matériel et les appareils d'analyse utilisés

1. - PRODUITS UTILISES :

- $\text{Ag NO}_3$  (  $T_f = 209^\circ\text{C}$ ,  $T_{dis} = 440^\circ\text{C}$  )
- $\text{Ag Cl}$  (  $T = 455^\circ\text{C}$  )
- $\text{Ag}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
- Kaolin
- La résine
- l'alcool à brûler

2. - MATERIEL UTILISE

- Four à moufle  $1000\text{ C}^\circ$
- Etuve  $200\text{ }^\circ\text{C}$
- Broyeur mécanique
- Broyeur à agâte
- Pinceau
- Plaques de verre : ( Verre flotté ou float glass ) et le verre étiré appelé verre normal

3. - APPAREILS D'ANALYSE

- Spectrophotomètre U.V. Visible " PYEUNICAM "
- Microsonde électronique " CAMEBAX "
- Microscope électronique à balayage " PHILIPS "

-----oO-----

### III-RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

#### III-1-Spectres de transmission dans l'UV visible

Si un verre absorbe ou diffuse selectivement la lumière dans une partie de spectre visible, il en résulte que la lumière sera transmise inégalement et le verre paraîtra coloré. L'impression de couleur est une sensation subjective, dépendant d'une part de la sensibilité spectrale de l'oeil et d'autre part la nature de la lumière incidente. La courbe de transmission spectrale est parfaitement définie et mesurable physiquement. Elle peut servir pour donner des indications qualitatives et quantitative sur les coloration des verres.

Dans notre cas l'absorption dans le visible est due principalement aux ions colorants diffusés ( $Ag^+$ ) dans la surface du verre traité. Elle est liée au genre et intensité de coloration. Les spectres de transmission dans le visible a été utilisés pour étudier l'influence des différents paramètres de traitement et la cinétique de coloration.

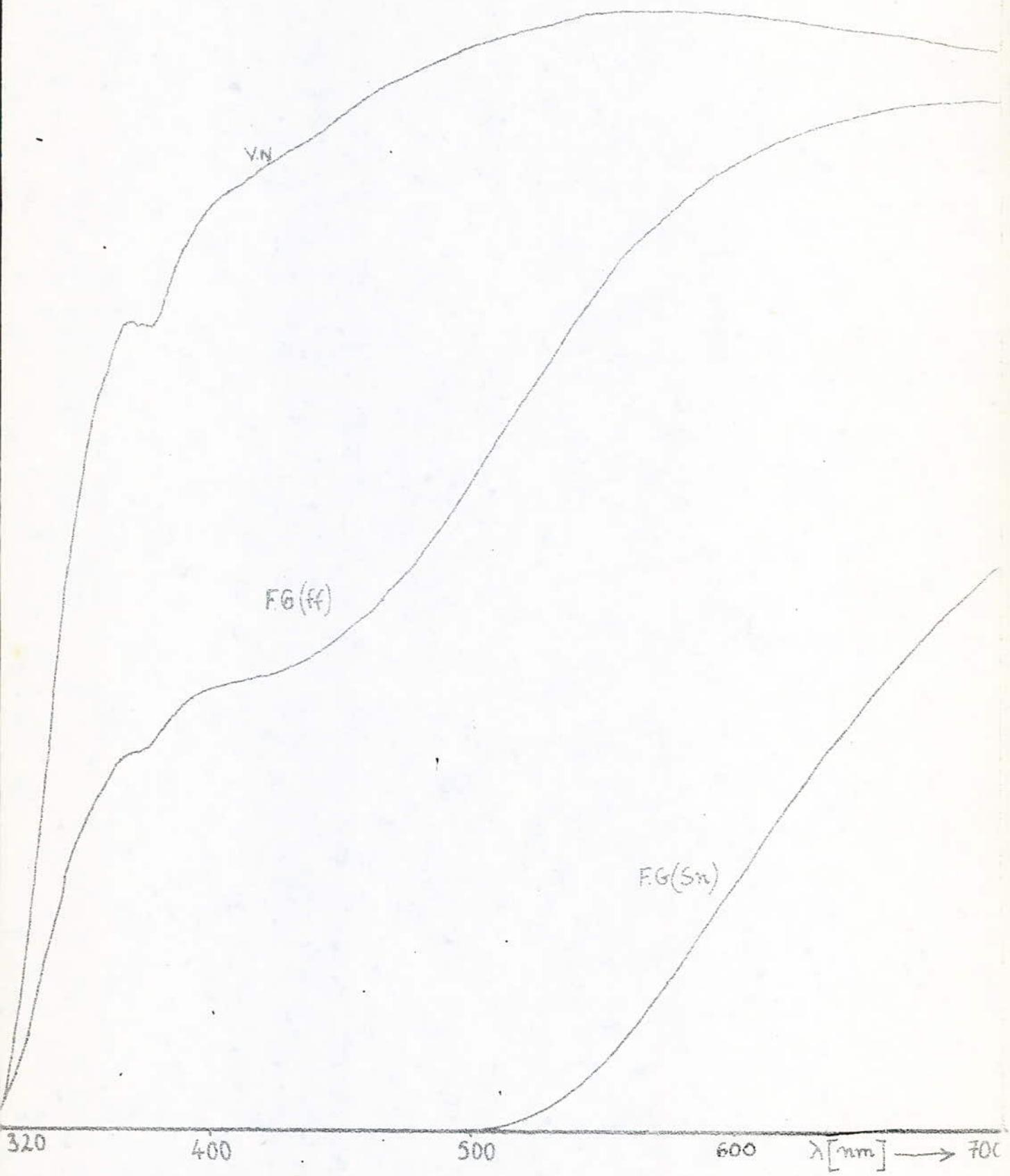
#### III-1-1-Influence de différents paramètres

On a étudié de différents paramètres agissant sur le genre et le degré de coloration du verre traité en analysant les spectres de transmission dans l'UV visible. Ce sont les types de verre, le type de sel d'argent, la concentration de produit d'argent et même l'influence de la participation d'un sel de cuivre ( $CuCl$ ) dans la pâte a été poursuivi .

#### III-1-1-1-Influence de type de verre

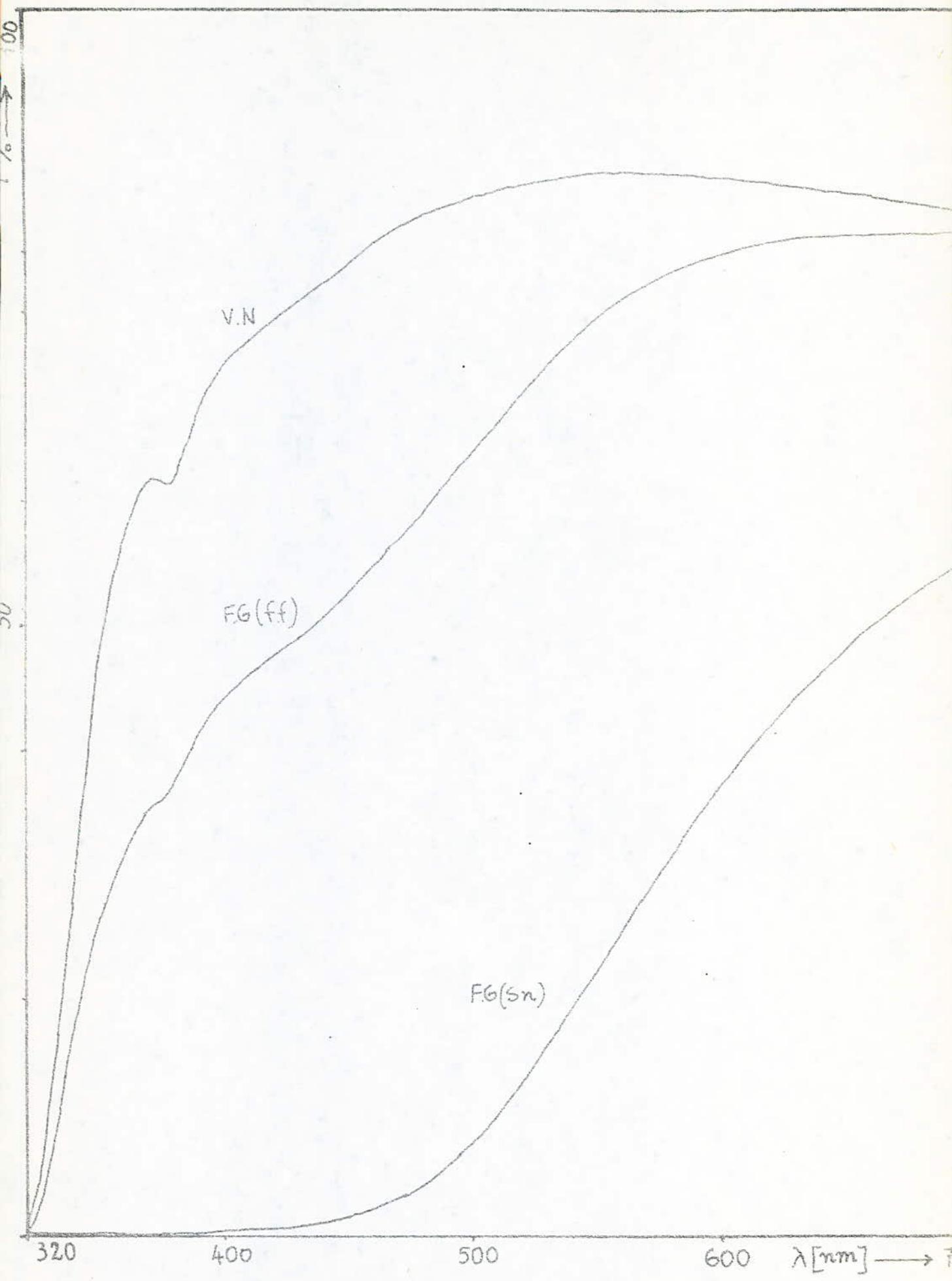
Les essais ont été effectués sur les deux faces du verre flotté appelé "float glass" noté (FG) et sur du verre normal (VN)

Le verre flotté (FG) possède deux faces différentes; l'une étant formée en contact du bain métallique d'étain (noté FG face Sn). L'autre face est formée en contact de l'atmosphère du four (notée FG face four ). On traite l'une des faces du verre



$T = 540^{\circ}$

$\tau = 10 \text{ min}$



$T = 515^\circ\text{C}$

$\tau = 20 \text{ mm}$

normal car elles sont identiques. Le verre normal est un verre fabriqué par la méthode classique d'étirage.

On a déterminé l'intervalle de température de traitement inférieure à la température de transformation du verre plat  $T_g$ . Les résultats sont présentés dans le tableau N° 2.

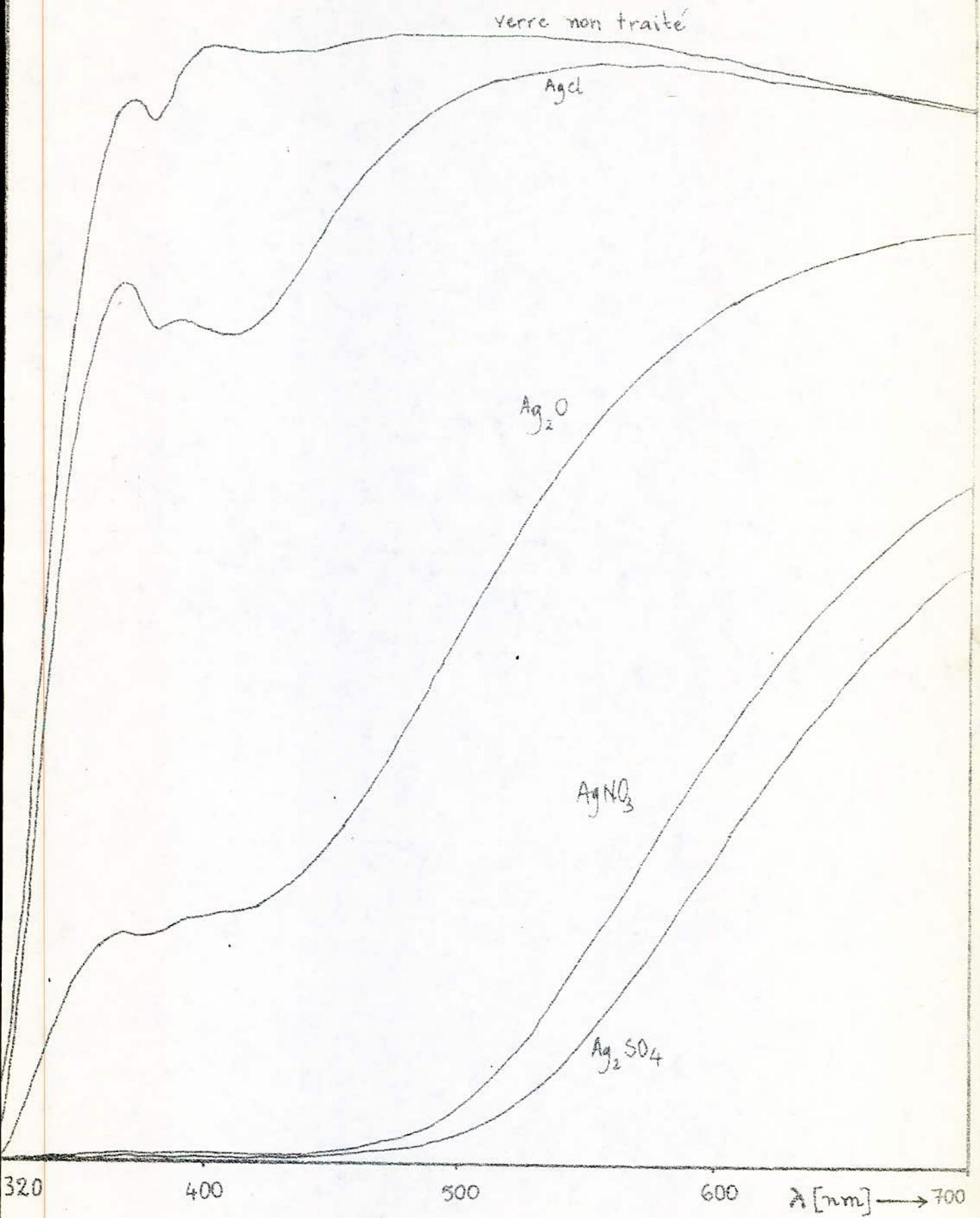
Les températures pour lesquelles on a obtenu des résultats intéressants parallèlement pour les trois types d'échantillon du verre sont  $T = 510^\circ\text{C}$  et  $T = 540^\circ\text{C}$ . Les résultats sont donnés au figures 4 et 5.

On voit la différence de coloration des différents verre représentés par les spectres de transmission dans l'UV visible pour l'intervalle de longueur d'onde 300-700nm.

Le verre normal a donné une coloration jaune claire. Au contraire le floatglass contenant l'étain (FG face Sn) a donné une couleur ambrée ou marron foncée pour la même température fixée et le même temps choisi. Le float glass face four présente une coloration jaunâtre intermédiaire. Pour cela les spectres de transmission dans l'UV visible sont différents et ils présentent les différentes bandes d'absorption. Pour le FG face four et VN la faible coloration est due uniquement à la présence du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) comme impureté dans le verre. La coloration intense du FG face Sn est due à la présence de Sn dans la surface du verre en plus de l'existence du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sous forme d'impureté dans le verre. L'ion  $\text{Sn}^{2+}$  est un bon réducteur des ions  $\text{Ag}^+$  en atomes métalliques  $\text{Ag}^0$  qui se déposent dans la surface du verre provoquant la coloration. De ce fait le FG face Sn a beaucoup plus attiré notre attention.

### III-1-1-2-Influence des différents produits d'Ag

On a étudié l'effet de différents produits d'argent tels que l'oxyde ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), le chlorure ( $\text{AgCl}$ ), le sulfate ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) et surtout le nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ). Quelques températures caractéristiques de ces produits sont données à la page 25. Les produits utilisés se comportent différemment au cours du traitement



F.G (Sn)

T = 480°

$\delta = 15$  mm

thermique car ils ont différentes températures de fusion et différentes températures de décomposition qui influent sur la coloration du verre. Les courbes de transmission établies sont présentée à la figure 6, pour une température de cuisson  $T = 480^{\circ}\text{C}$  et un temps de traitement  $t = 15\text{mn}$ .

On voit la différence de coloration du point de vue genre et intensité de couleur .

Le chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) donne une coloration jaune et sa bande d'absorption (390-420nm) est mieux déterminée.

Les autres produits d'argent présentent la même allure de courbe de transmission. Ils absorbent dans la même région de longueur d'onde mais leur bande sont plus larges et correspondent à une couleur ambrée. Le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  a été choisi comme produit de base pour les autres essais pour sa disponibilité et sa basse température de fusion ( $T_f = 212^{\circ}\text{C}$ ) qui nous permettra d'avoir une coloration remarquable et uniforme à partir des plus faibles températures de traitement telles que  $T = T_f$  de  $\text{AgNO}_3$ .

### III-1-1-3-Concentration de produits d'argent dans la pâte

On a utilisé des mélanges ( $\text{AgNO}_3$ -Kaolin) de différents rapport de masse (1-1); (1-2); (1-4); (1-6) (1-10). Les essais ont été effectués à différentes températures et différents temps.

$T = 600^{\circ}\text{C}$  ;  $550^{\circ}\text{C}$  ;  $500^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$ .

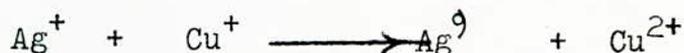
L'observation de plaques traitées montre que pour des rapports de masse inférieur à (1-1) la coloration est faible et non uniforme . L'existence de  $\Delta$  points de coloration plus marquées caractérise les plaques. Par contre pour le rapport de masse (1-1) on a observé une coloration intense et uniforme pour tout les temps et toutes les températures étudiées. C'est pourquoi nous avons adopté ce rapport (sel-Kaolin) pour nos manipulations.

Tableau donnant les différentes Températures  
utilisées pour les trois types d'échantillons  
de verre.

Température °C	Verre Normal VN	F.G. face Sn	F.G. face four
620	X		X
600	X	X	X
570	X	X	X
540	X	X	X
510	X	X	X
480	X	X	X
450		X	X
420		X	X
390		X	
350		X	
320		X	
290		X	
250		X	

### III-1-1-4-Influence de la présence de deux ions colorants simultanément

Dans le cas de la présence simultanée des deux ions colorants tels que Cu, Ag il y a réduction de l'ion  $Ag^+$  par l'ion  $Cu^+$  selon la réaction :



d'après (10-13).

Pour cela on a suivi l'influence de l'addition d'un sel de cuivre CuCl dans les pâtes à base de nitrate d'argent et de chlorure d'argent simultanément. La composition des pâtes est donnée par le tableau 3.

Ces essais ont été effectués à différentes températures

$$T = 540^\circ C, 570^\circ C, 600^\circ C \text{ et } 620^\circ C$$

et différents temps

$$t = 30 \text{ mn}, 60 \text{ mn} \text{ et } 120 \text{ mn}$$

Les résultats pour  $T = 570^\circ C$  et  $t = 120 \text{ mn}$  sont donnés au figure 7 et 8 pour le FG face Sn.

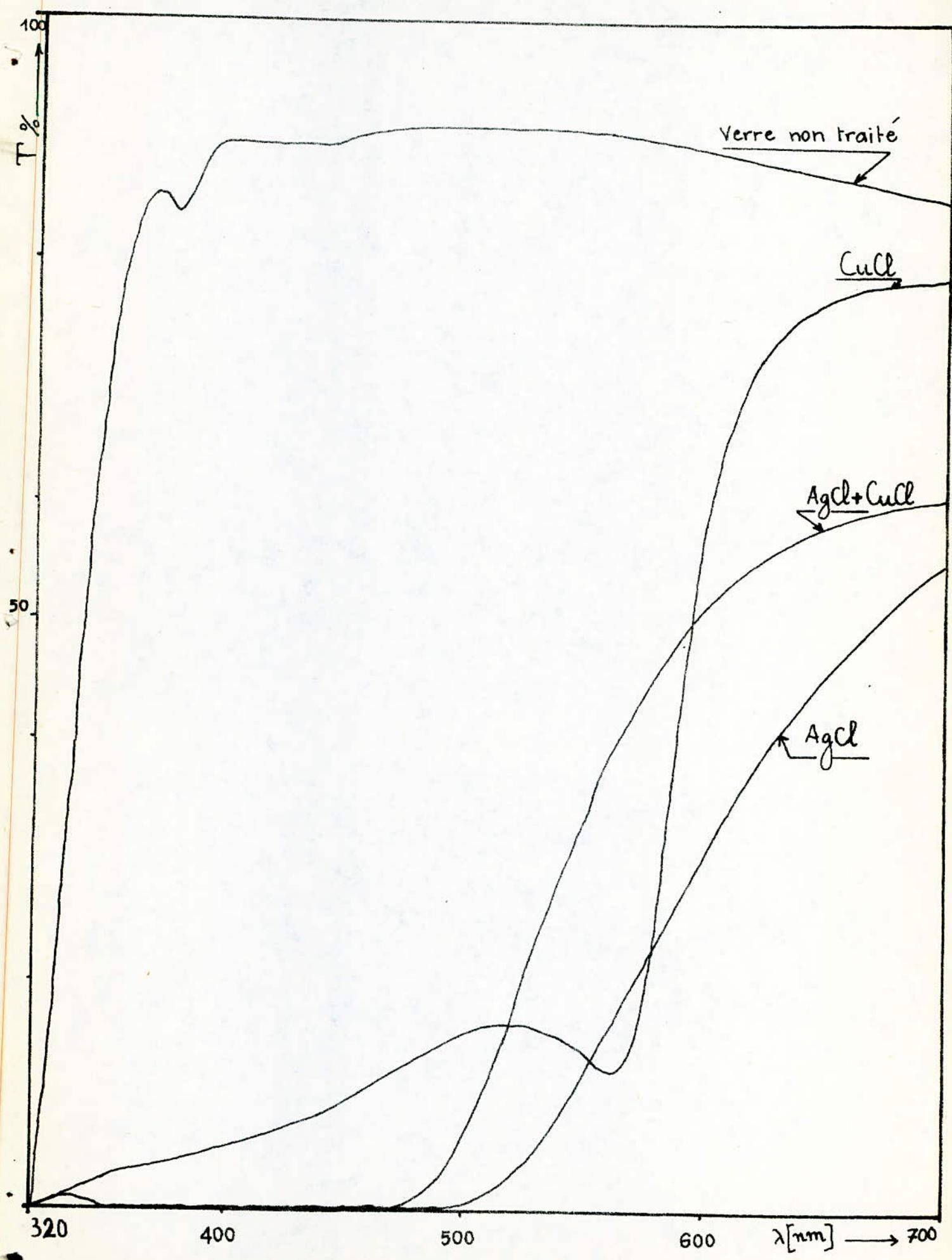
### III-1-2-Cinétique de coloration

Les températures considérées pour l'étude de la cinétique de coloration sur les différents verres ont été déduites du tableau N°2. La cinétique de coloration a été effectuée pour les trois types d'échantillon de verre.

La pâte était à base de  $AgNO_3$ -Kaolin de rapport de masse 1-1. On a suivi l'évolution dans le spectre de transmission pour l'intervalle de longueur d'ondes 300-700nm avec le temps de traitement à une température donnée.

Le mode d'évolution de la coloration pour les trois types d'échantillon à une certaine température sont présentés aux figures 9, 10, 11. Les autres sont données à l'annexe.

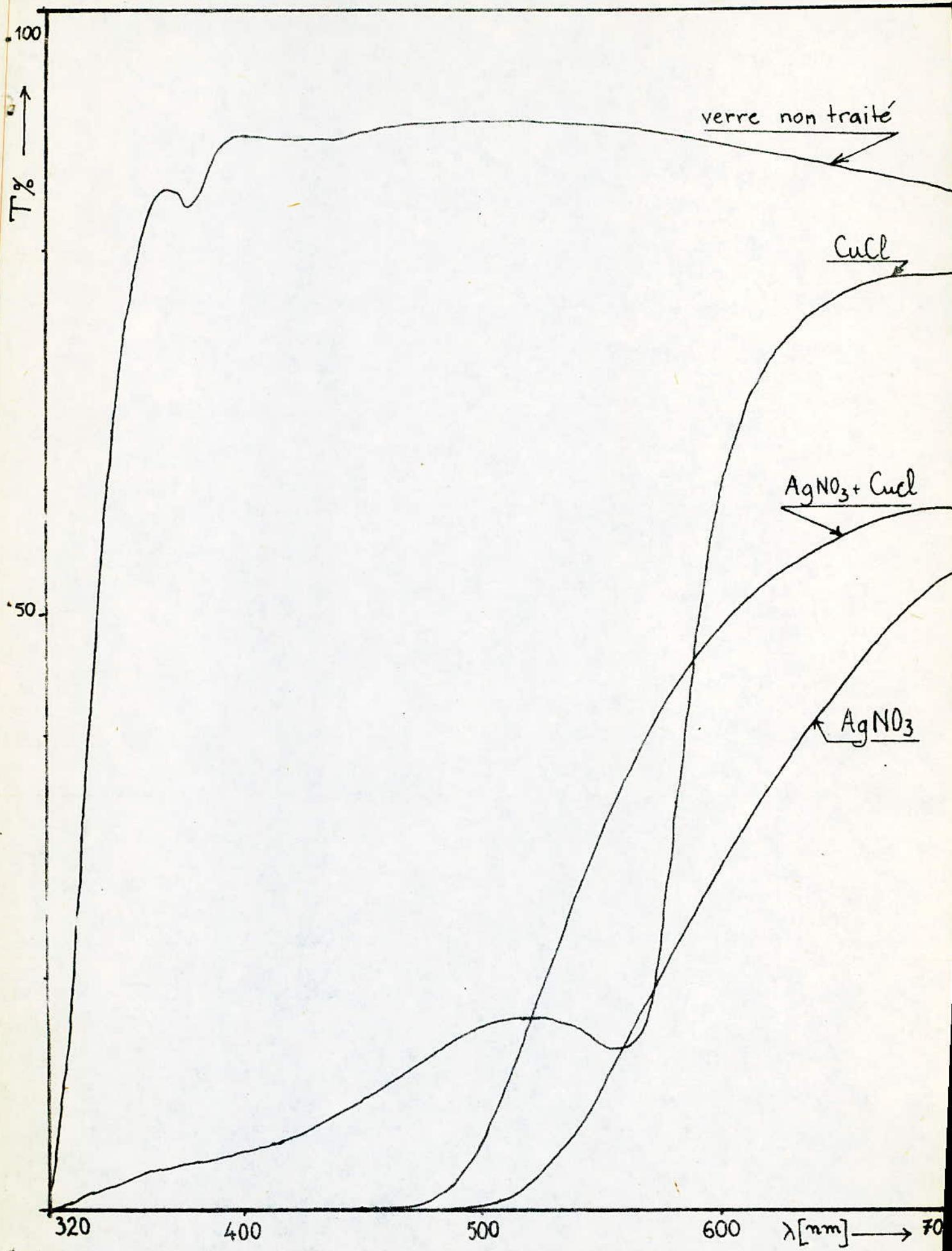
On constate qu'avec le temps de traitement la coloration de verre est plus marquée.



FG (5n)

T = 570°

τ = 120 mn



F.G (Sn)

T = 570°

z = 120 mm

La bande d'absorption à longueur d'onde  $\lambda = 420\text{nm}$  est attribuée à la formation de colloïde d'argent (17-18).

Cette bande d'absorption est plus marquée dans le cas du VN figure 9. Pour le FG ff figure 10 elle est réduite par rapport à la précédente et devient plus large et cette tendance est plus accentuée pour le FG face Sn et apparaît sous forme d'un " plateau " fig(11). Avec l'augmentation de la température l'évolution de la coloration est plus rapide. Par exemple pour les plus hautes températures de cuisson ( $600-620^\circ\text{C}$ ), la coloration du FG face Sn devient saturée pour un très faible temps (1-2mn).

À partir des spectres de transmissions on a calculé la densité optique ( $D_0$ ) à longueur d'onde  $\lambda = 420\text{ nm}$  en fonction du temps aux différentes températures pour les trois échantillons du verre. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau à l'annexe

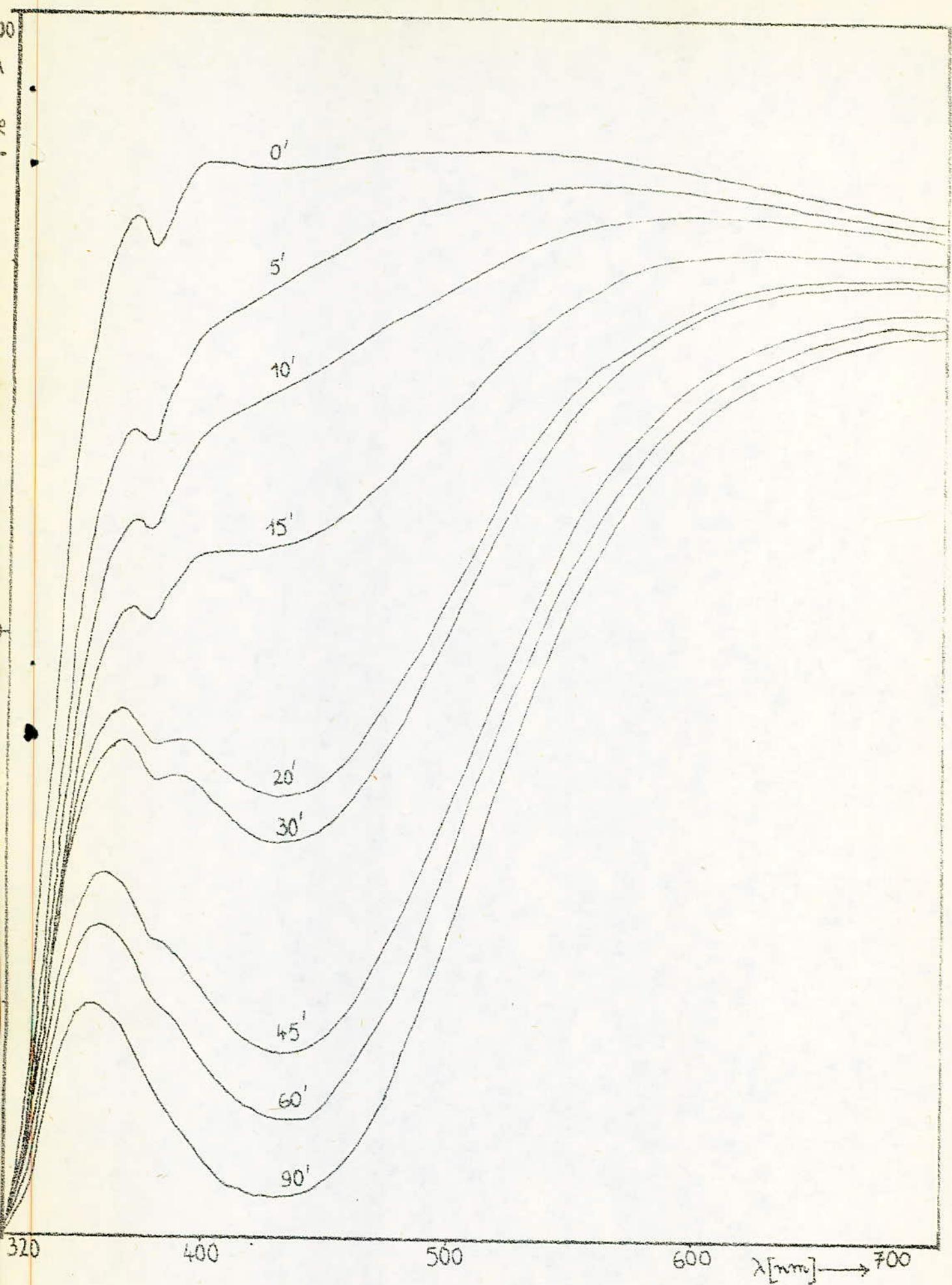
d'où on a tracé les courbes de densité optique en fonction du temps ( $D_0 = f(\sqrt{t})$ ) présentées aux figures (12,13,14).

Sur ces figures on voit l'évolution de la densité optique avec la température qui exprime celle de la coloration. Dans le cas du VN (fig 12) pour l'intervalle de température  $500-600^\circ\text{C}$  les courbes ont la même allure mais la vitesse de saturation de la coloration augmente avec l'augmentation de la température.

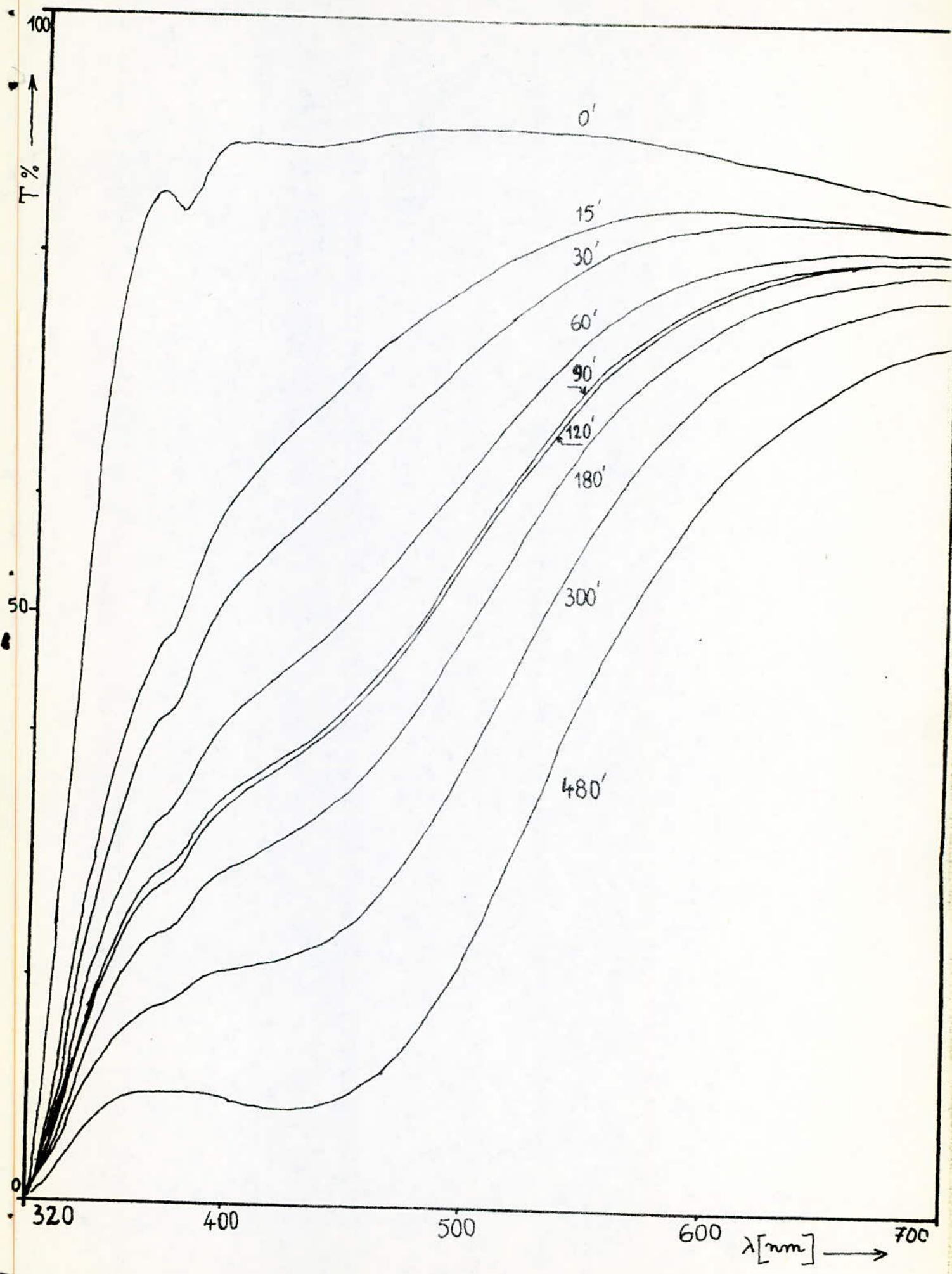
POUR le FG ff (fig 13) à faible température ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) l'évolution de la densité optique avec le temps est linéaire pour les temps étudiés.

Avec l'augmentation de la température la tranche linéaire diminue ( $480^\circ\text{C}$ ) et l'allure de la courbe change dans le sens croissant. Les courbes pour le FG face Sn (fig 14) présentent différents genres de coloration.

Les pentes des courbes augmentent avec la température et le temps nécessaire pour la saturation de la couleur diminue.



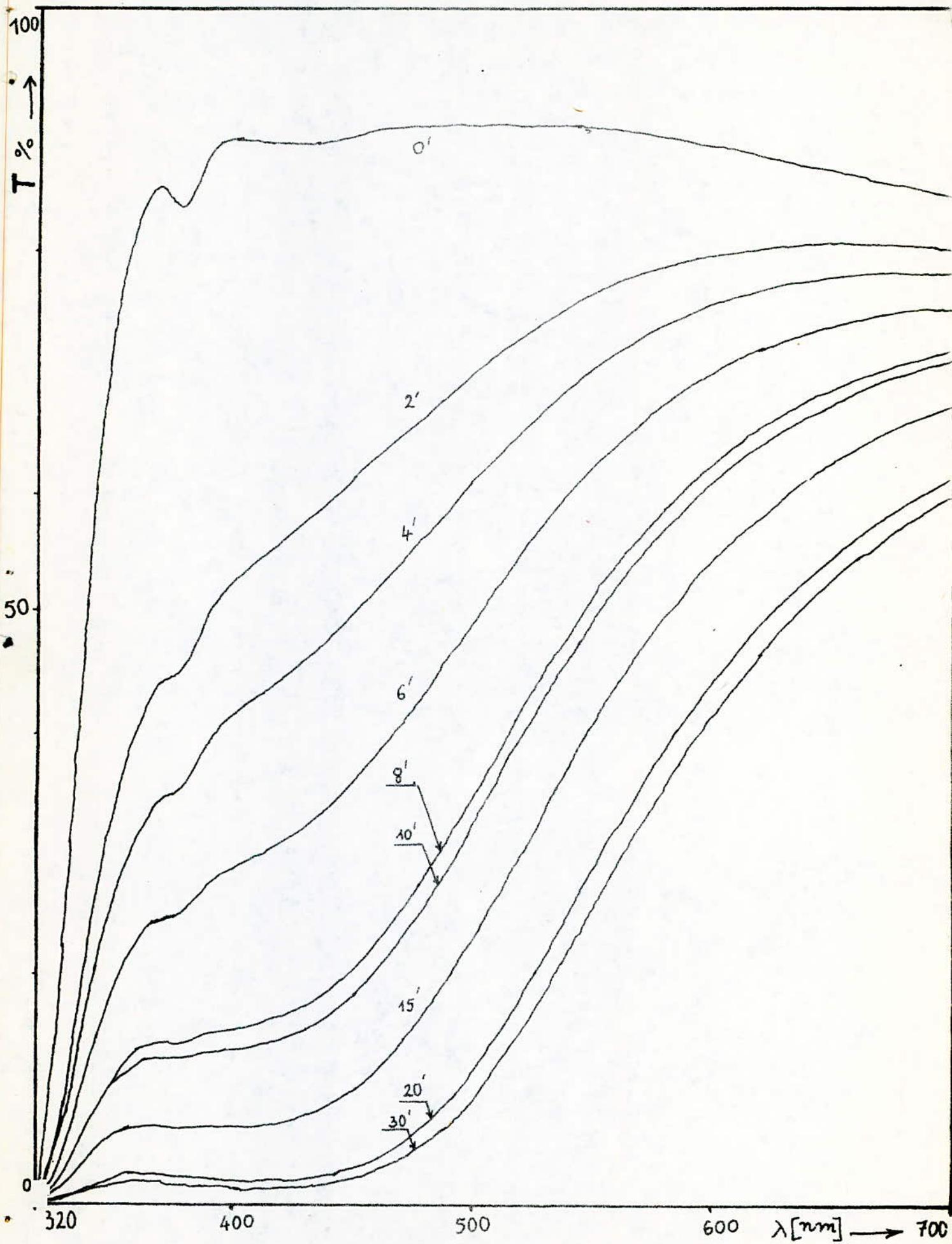
V.N Ag T = 570°C.



T = 480°C

F.G (f.f)

Ag



T = 485°

F.G (Sn)

Ag

Tableau:

Densité optique (D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ; à  $T=480^\circ\text{C}$  pour le verre flotté face four.

( FG ff ) /

$t(\text{mn})$	$T\%$	$D.O = \log \frac{1}{T}$	$\sqrt{t}$
0	88,8	0,052	0,00
15	63,8	0,195	3,87
30	55,8	0,253	5,48
60	44,5	0,352	7,75
90	36,4	0,439	9,49
120	35,7	0,447	10,95
180	30,8	0,511	13,42
300	21,0	0,678	17,32
480	8,7	1,060	21,91

Tableau:

Densité optique (D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ; à  $T = 570^\circ\text{C}$  pour le verre normal VN.

$z(\text{mm})$	T %	D.O = $\log \frac{I_0}{I}$	$\sqrt{z}$
0	88,8	0,052	0
5	78,0	0,108	2,24
10	69,7	0,157	3,16
15	57,9	0,237	3,87
20	38,7	0,412	4,47
30	34,8	0,458	5,48
45	18,0	0,745	6,71
60	12,2	0,914	7,75
90	05,4	1,268	9,49

D.O. =  $f(\sqrt{t})$  pour le verre flotté  
 face four (F.G ff)  $\lambda = 420 \text{ nm}$

fig : 13

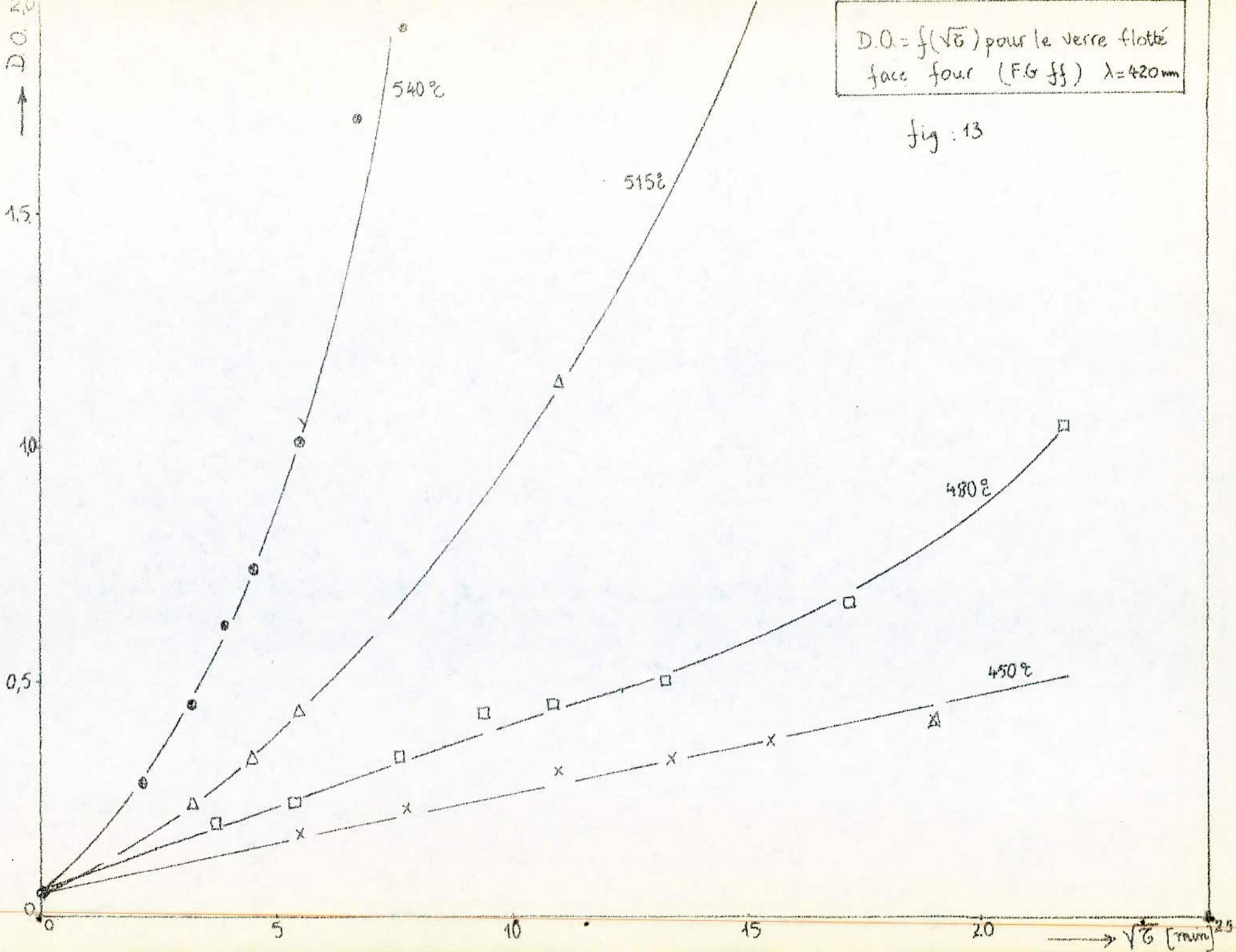


fig 12

$D.O = f(\sqrt{t})$  pour le verre à vitres étiré (V.N)  
 à  $\lambda = 420 \text{ nm}$

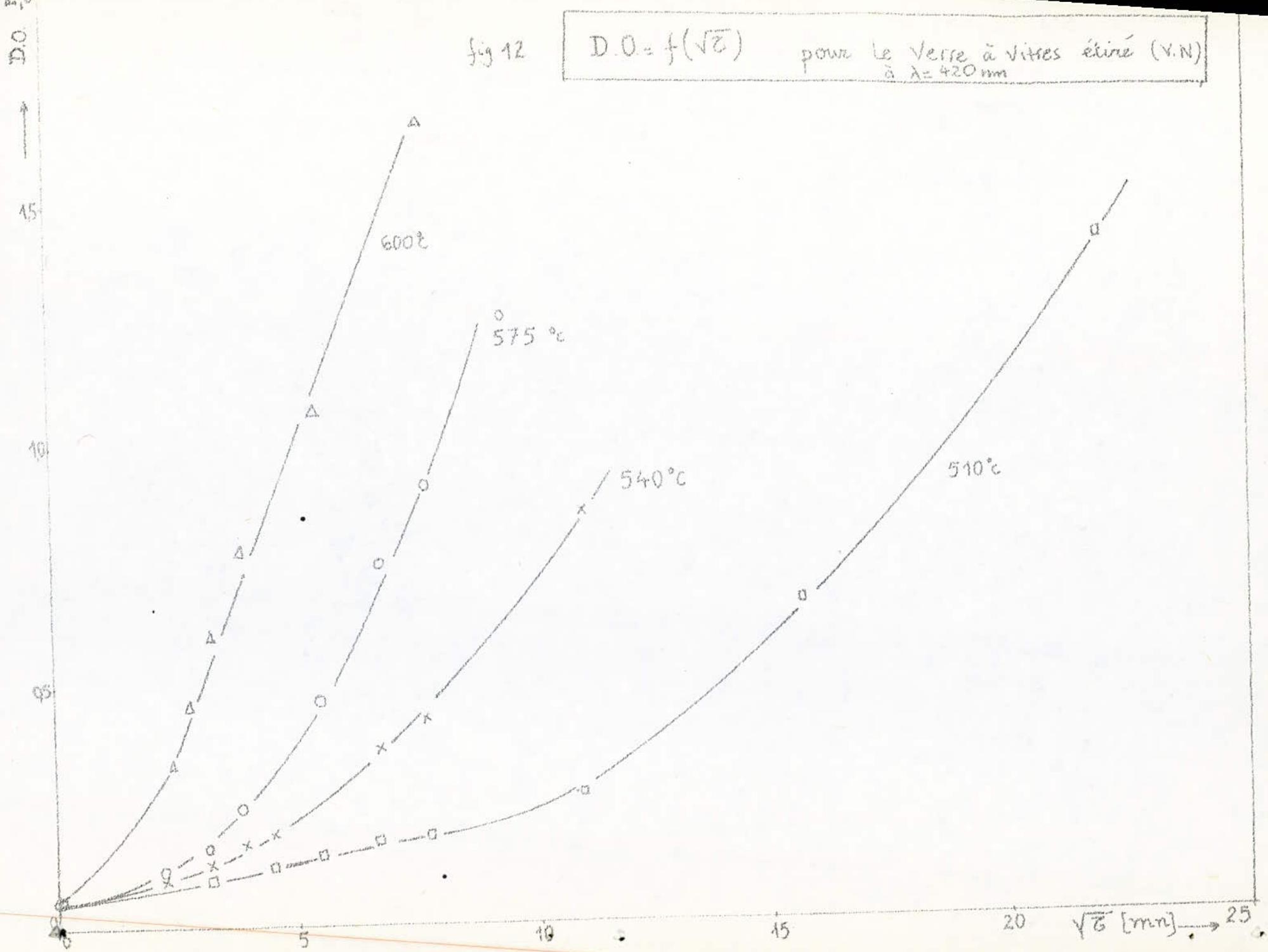
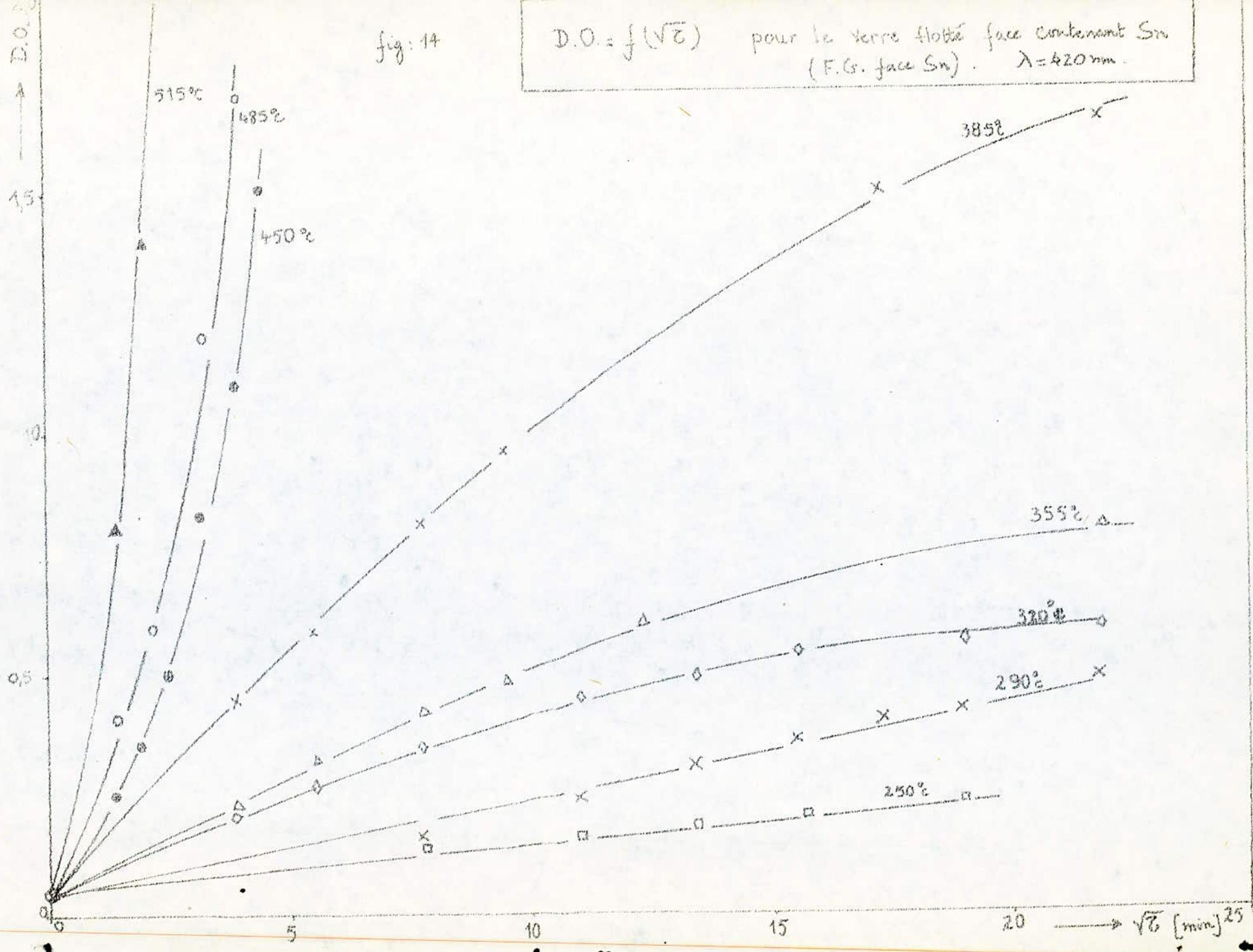


fig: 14

D.O. =  $f(\sqrt{t})$  pour le verre flotté face contenant Sn  
(F.G. face Sn)  $\lambda = 420 \text{ nm}$



### III-2-PROFIL DE DIFFUSION

On a tracé les profils de diffusion de l'ion colorant Ag pour les trois types de verre, à l'aide de la microsonde électronique CAMEBAX.

Sur la figure 1 on présente les résultats obtenus pour l'échange Na-Ag dans du verre flotté, face contenant l'étain Sn FG face Sn à la température de  $T=515^{\circ}\text{C}$  et  $t = 20\text{mn}$ .

On constate que la couche de diffusion de Ag est d'environ 50  $\mu$ . La concentration de  $\text{Ag}^+$  diminue fortement dans cette couche et le profil de diffusion de l'argent présente une allure analogue à celle de l'étain Sn.

D'autre part l'allure du profil de diffusion de Na présente un accroissement.

L'échange des ions est mis en évidence par l'intersection des 2 profils de Ag et Na. A l'interface ( $d=0$ ) la quantité d'argent est maximale au contraire de celle du Na qui est minimale. Dans ce cas, la zone d'échange est plus marquée pour une distance d'environ 20  $\mu$ .

A la figure 2 on donne le profil d'échange Ag-Na dans le verre flotté face four à la température  $T=540^{\circ}\text{C}$  et  $t = 120\text{mn}$ .

On remarque la profondeur de la couche de diffusion de Ag est supérieure à 120  $\mu$ . L'allure du profil de diffusion présente une décroissance linéaire avec une faible pente.

L'échange d'ion est mis en relief dans toute la couche (jusqu'à 120  $\mu$ ).

La figure 3 montre le profil d'échange (Ag-Na) dans le verre à vitre (verre normal) à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $t = 60\text{mn}$ .

On voit que l'épaisseur de la couche de diffusion de Ag dans ce cas est supérieure à 200  $\mu$ . Comme dans le verre normal, l'évolution du profil de diffusion de l'argent est du même type que celui de verre flotté face four.

fig( ) . Profil d'échange Ag-Na dans le verre flotté  
(face four) à T=540° z=120mm

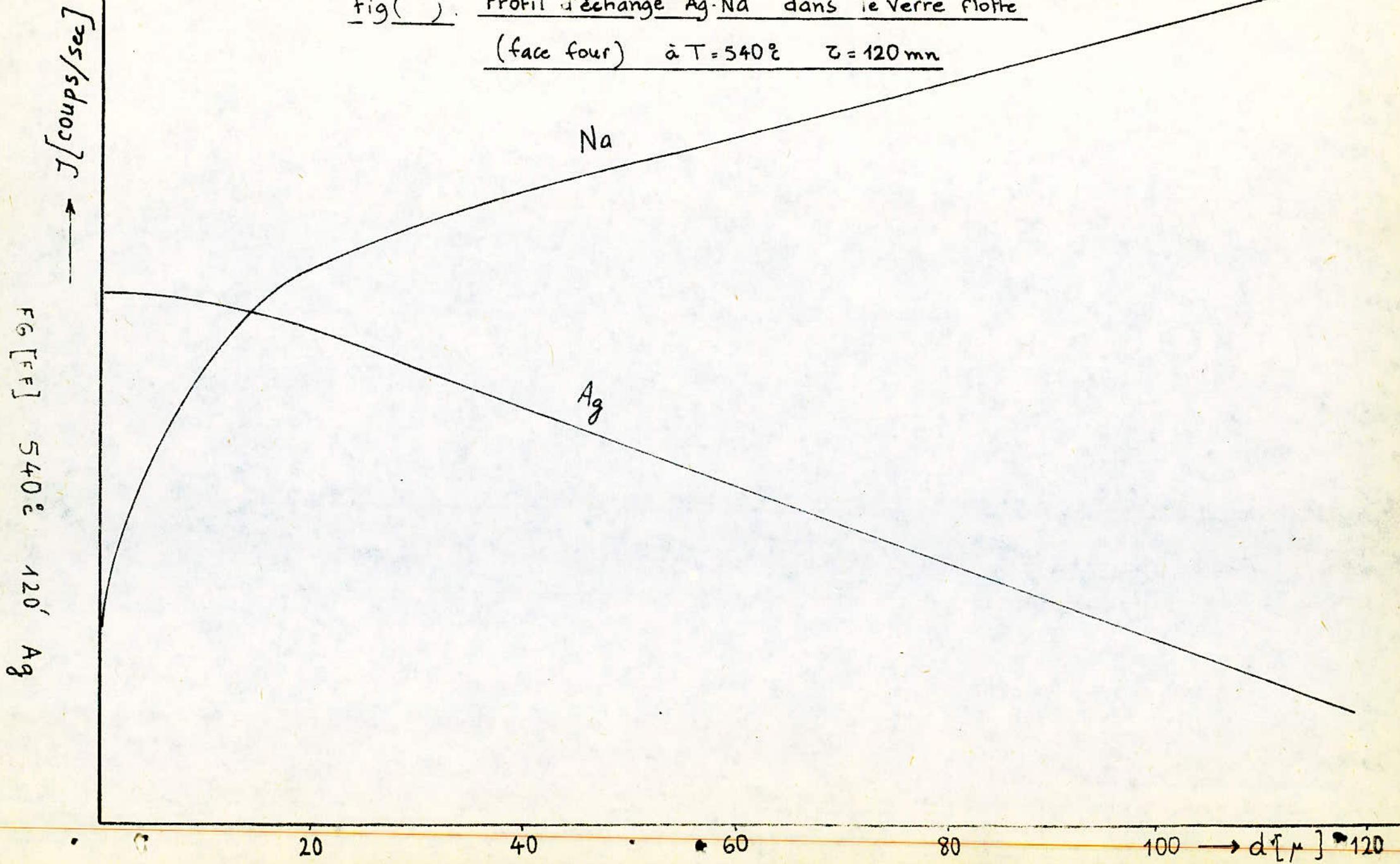
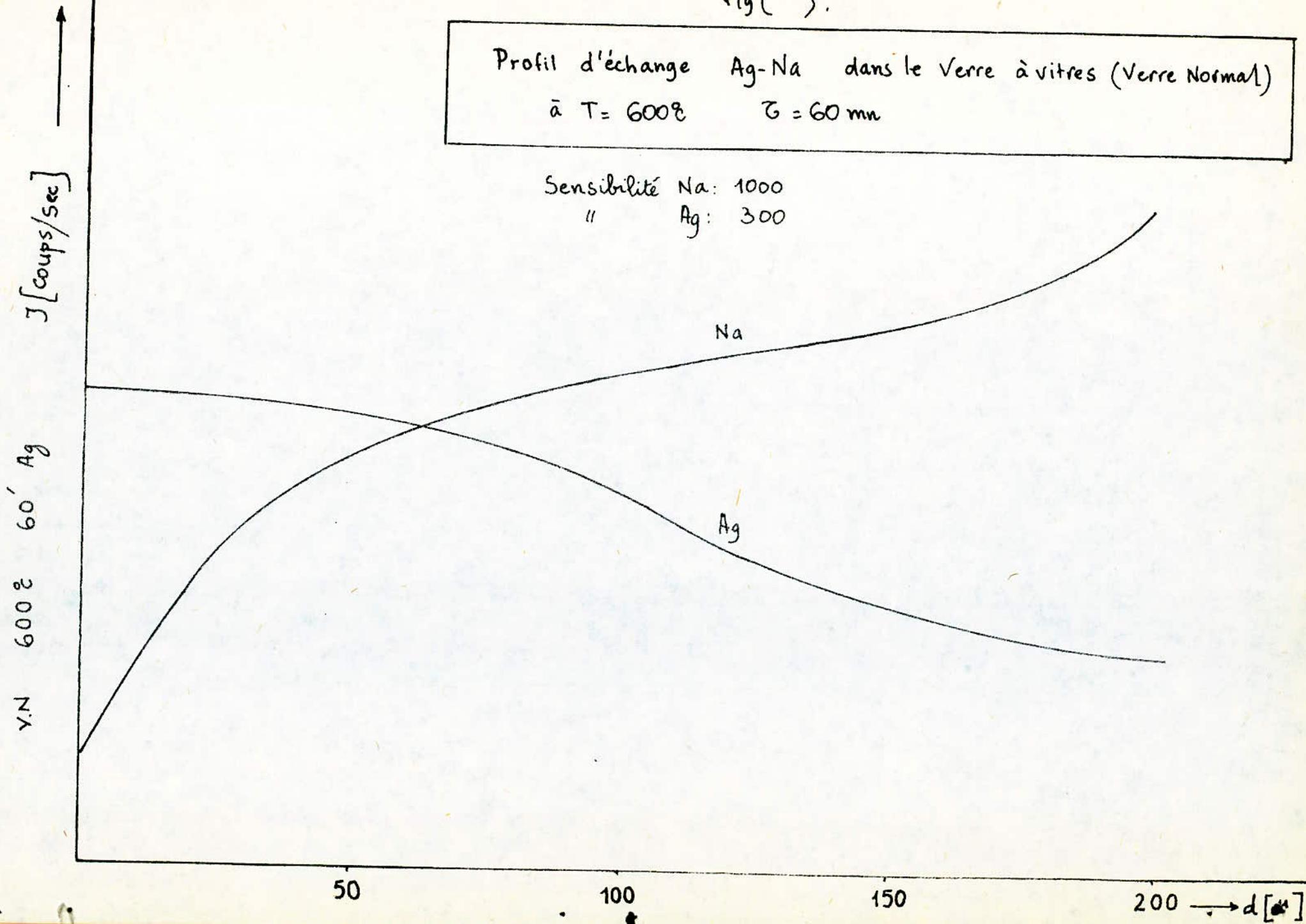


Fig ( ).

Profil d'échange Ag-Na dans le verre à vitres (Verre Normal)  
à  $T = 600^\circ\text{C}$   $\tau = 60 \text{ mn}$

Sensibilité Na: 1000  
" Ag: 300



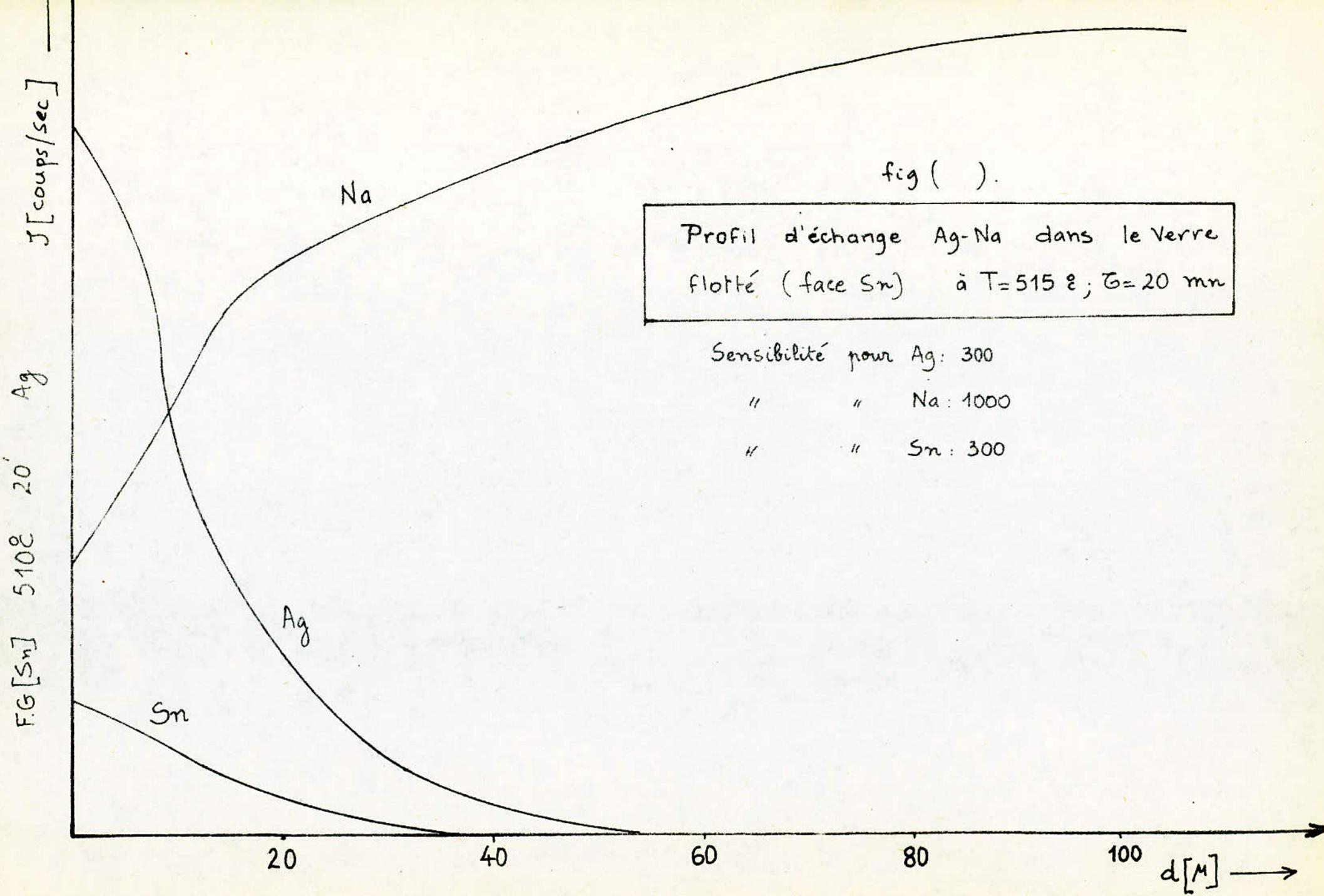
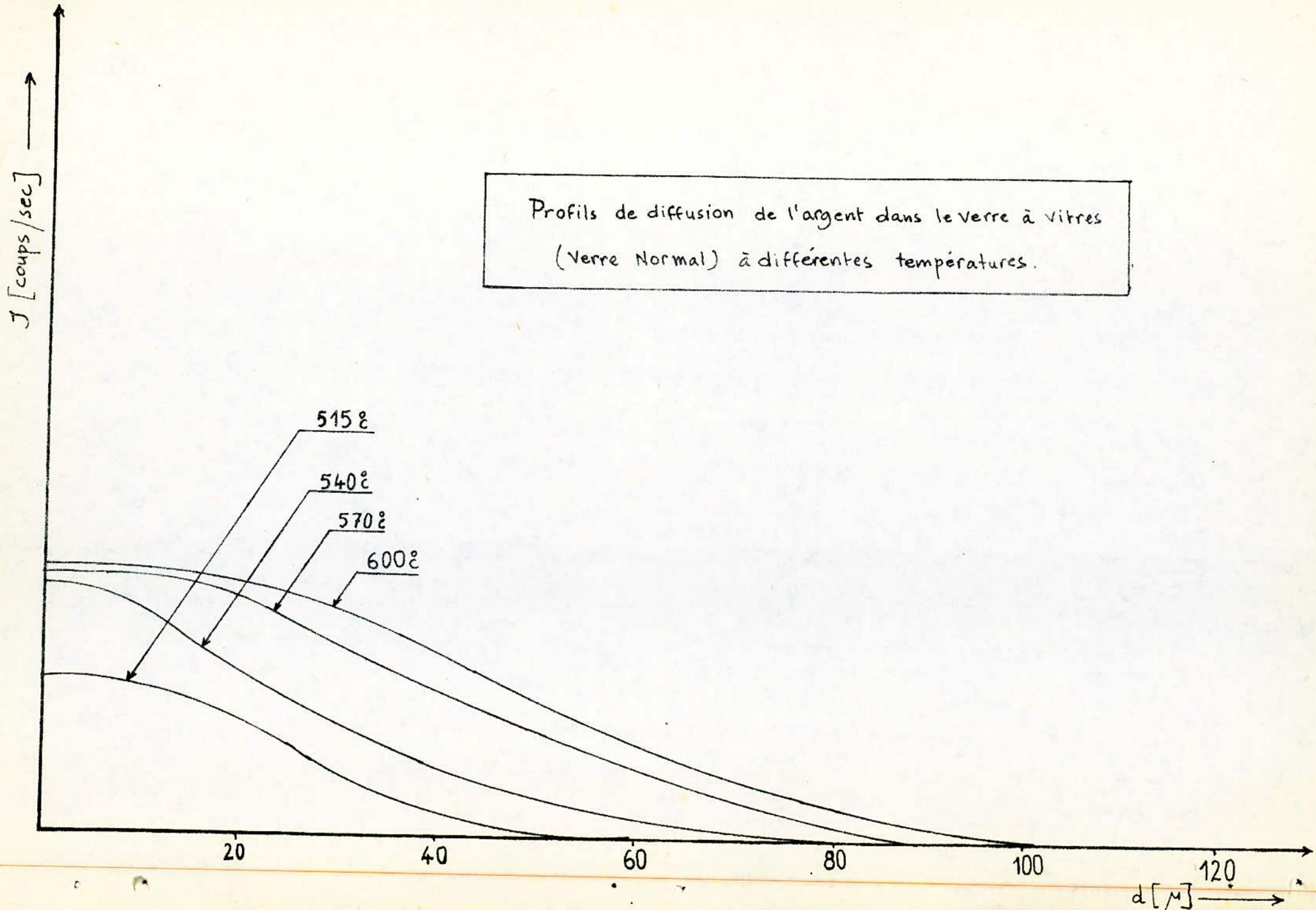


fig ( ).

Profil d'échange Ag-Na dans le verre flotté (face Sn) à  $T=515 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau=20 \text{ mn}$

- Sensibilité pour Ag: 300
- " " Na: 1000
- " " Sn: 300



Profils de diffusion de l'argent dans le verre à vitres  
(Verre Normal) à différentes températures.

L'échange d'ion Na-Ag se fait dans toute la couche présentée de 200u .

La figure 4 montre les profils de diffusion de Ag dans le verre normal à différentes températures à  $\bar{C} = 20mn$ . On remarque ces profils présentent la même allure. L'épaisseur de la couche et la concentration d'argent pour une distance donnée augmente avec la température.

Elle apparaît toujours un palier représentant une couche superficielle où la concentration d'argent est maximale. Ce palier dépend de la température.

Si on compare les allures des profils de diffusion d'argent pour les différents verre on constate que l'allure du verre flotté face four figure 2 est celle du verre à vitres (VN figure sont semblables avec des pentes faibles. De même l'échange ionique se fait sur toute la couche étudiée. Par contre dans le cas du verre flotté face contenant Sn figure 1 l'allure du profil de diffusion de Ag est différente de celle des précédentes. Elle présente une forte décroissance de concentration dans l'épaisseur contenant l'étain. La couche est faible mais mieux exprimée.

La présence de Sn comme élément de transition facilite la réduction des ions d'argent diffusés suivant la réaction:



Elle permet également un aggrégation où dépôt de colloïde qui donne facilement une coloration très intense.

### III-3- STRUCTURE DE LA COUCHE DE DIFFUSION

L'analyse par le microscope électronique à balayage donne une idée sur la structure de la couche de diffusion.

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

On remarque que la couche devient plus importante et sa structure plus marquée lorsqu'on augmente la température et le temps de traitement .

Les figures présentent les photos de la structure de différents verres traités à la même température  $T = 515^{\circ}\text{C}$  et au même temps = 20mn.

On constate que l'épaisseur de la couche de diffusion de l'argent pour le verre à vitre étiré VN figure est plus importante par rapport aux autres mais la couche de diffusion du verre flotté face contenant Sn FG face Sn possède une structure bien marquée identifiée par l'apparition des stries.

En général la structuration se fait dans le même sens de la diffusion?

## CONCLUSION;

Le but de cette étude a été d'étudier l'influence des différents paramètres sur le traitement superficiel du verre par la méthode d'échange ionique qui provoque une coloration.

La coloration de la surface est due à l'échange des ions colorants ( $Ag^+$ ) et les ions alcalins du verre.

On rencontre les phénomènes de mobilité des ions dans la pâte et dans le verre, les réactions à l'interface et la formation des centres de coloration par agrégation et cristallisation des atomes métalliques.

Le verre flotté face contenant l'étain choisi a présenté la possibilité d'avoir deux surfaces de natures de coloration différentes pour un verre de même composition chimique.

Le degré de coloration a été pris comme variable liée à la diffusion d'ions colorants et en même temps à l'échange ionique.

L'étude a été achevée par la mise en évidence de l'échange ionique et de la coloration par les méthodes d'analyses choisies :

- La spectrophotométrie UV visible.
- La microanalyse par microsonde électronique et la microscopie électronique à balayage.

Les colorations de la surface du verre obtenus par l'échange ionique présentées par les spectres de transmissions sont fonction des pâtes utilisées, de la température, de la durée de traitement ainsi que du type de verre.

Les ions  $Ag^+$  diffusés sont réduits à l'état métallique  $Ag^0$  en présence du fer ( $Fe^{2+}$ ) comme impureté confirmée par la bande d'absorption à une longueur d'onde  $\lambda = 380$  nm dans le spectre de verre non traité.

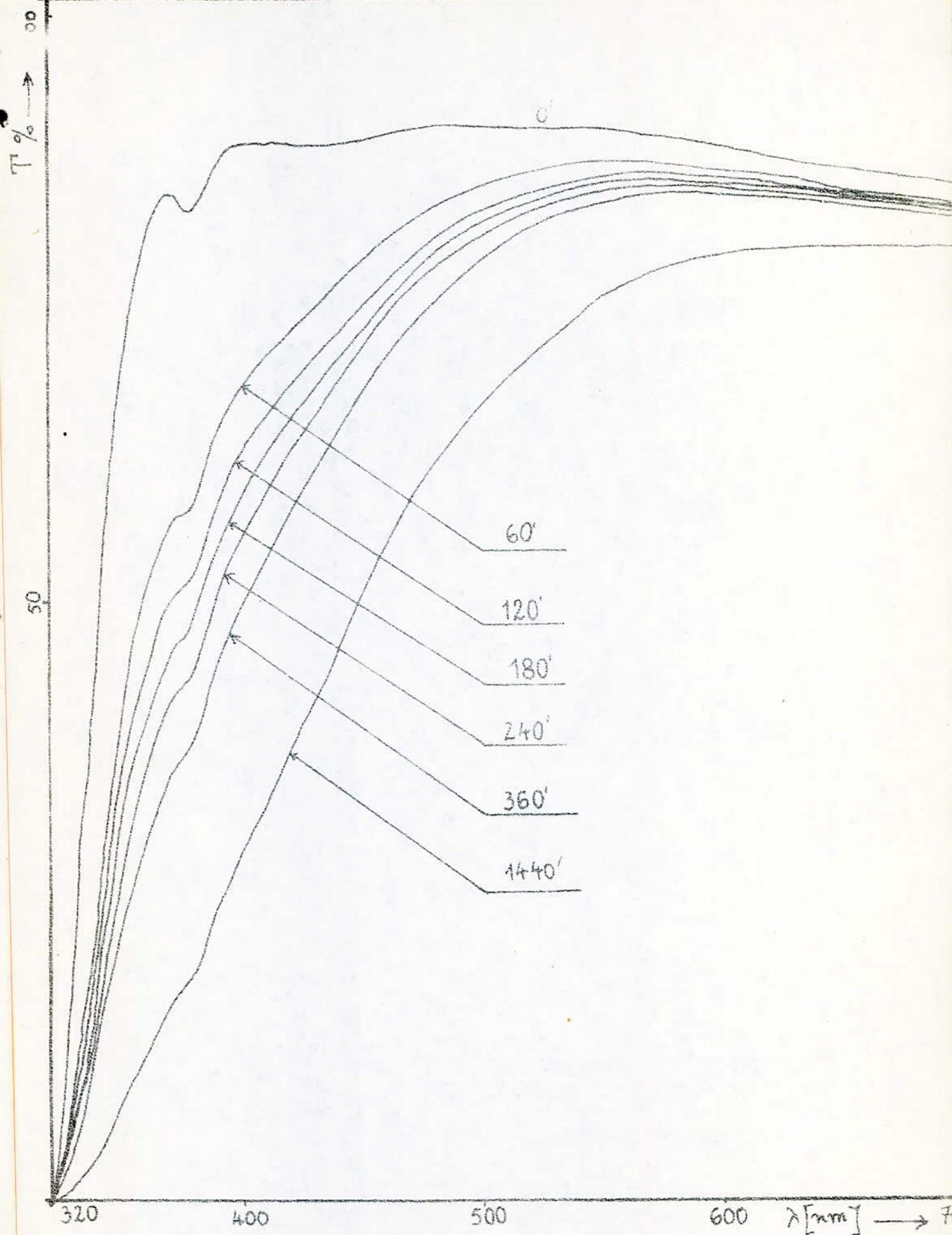
Les ions  $Sn^{2+}$  présents dans le verre flotté face contenant Sn possèdent cette réduction. L'agglomération des atomes  $Ag^0$  en amas colloïdaux puis sous forme de petits cristaux provoquent une coloration du jaune au marron dépendant de l'état d'oxydation et des dimensions des cristaux.

L'absorption correspondante à la longueur d'onde  $\lambda = 420$  nm a été utilisée dans l'étude de la cinétique de coloration.

Les profils de diffusion établis à l'aide de la microsonde électronique ont confirmés l'échange des ions colorants et les ions alcalins à la surface du verre. Ils permettent de mesurer la profondeur de la diffusion des ions colorants.

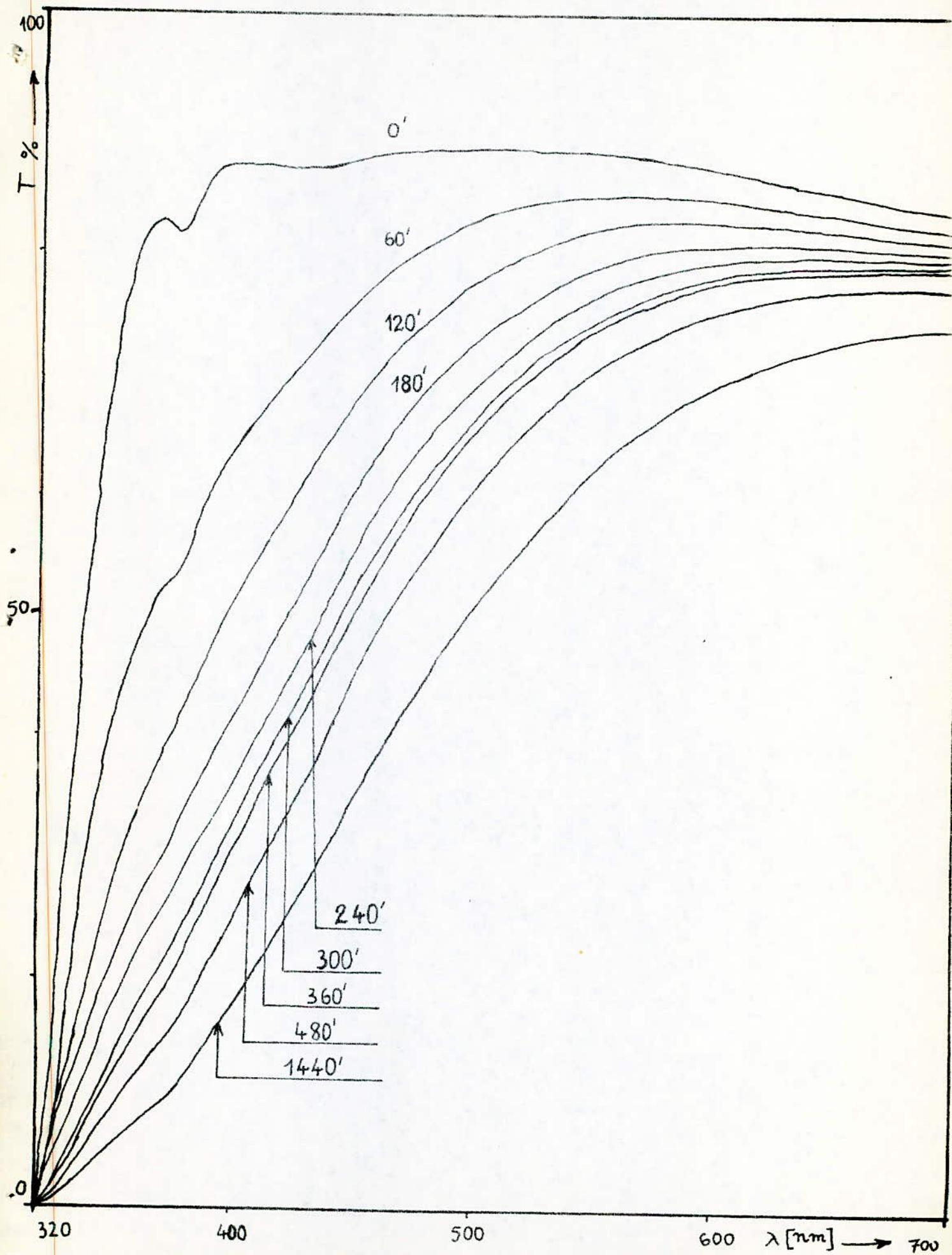
L'inspection de la couche de diffusion par le microscope électronique à balayage donne une certaine estimation de l'épaisseur de la couche et surtout permet de suivre l'évolution de sa structure en fonction des paramètres de traitement. On voit une structuration de la couche superficielle par rapport à la matrice du verre évoluant dans le même sens que la diffusion.

- A N N E X E -

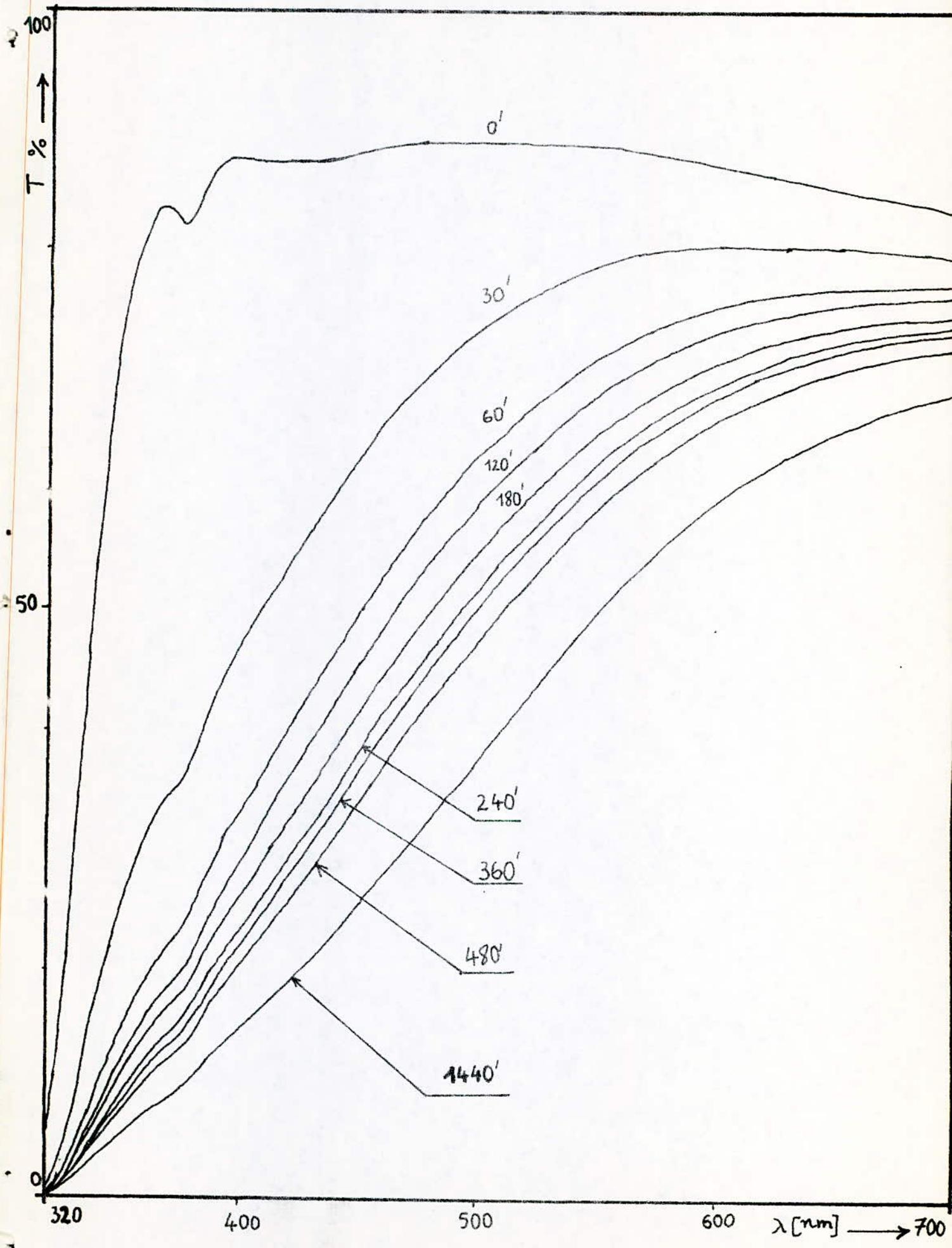


FG (5m)

T = 250°C



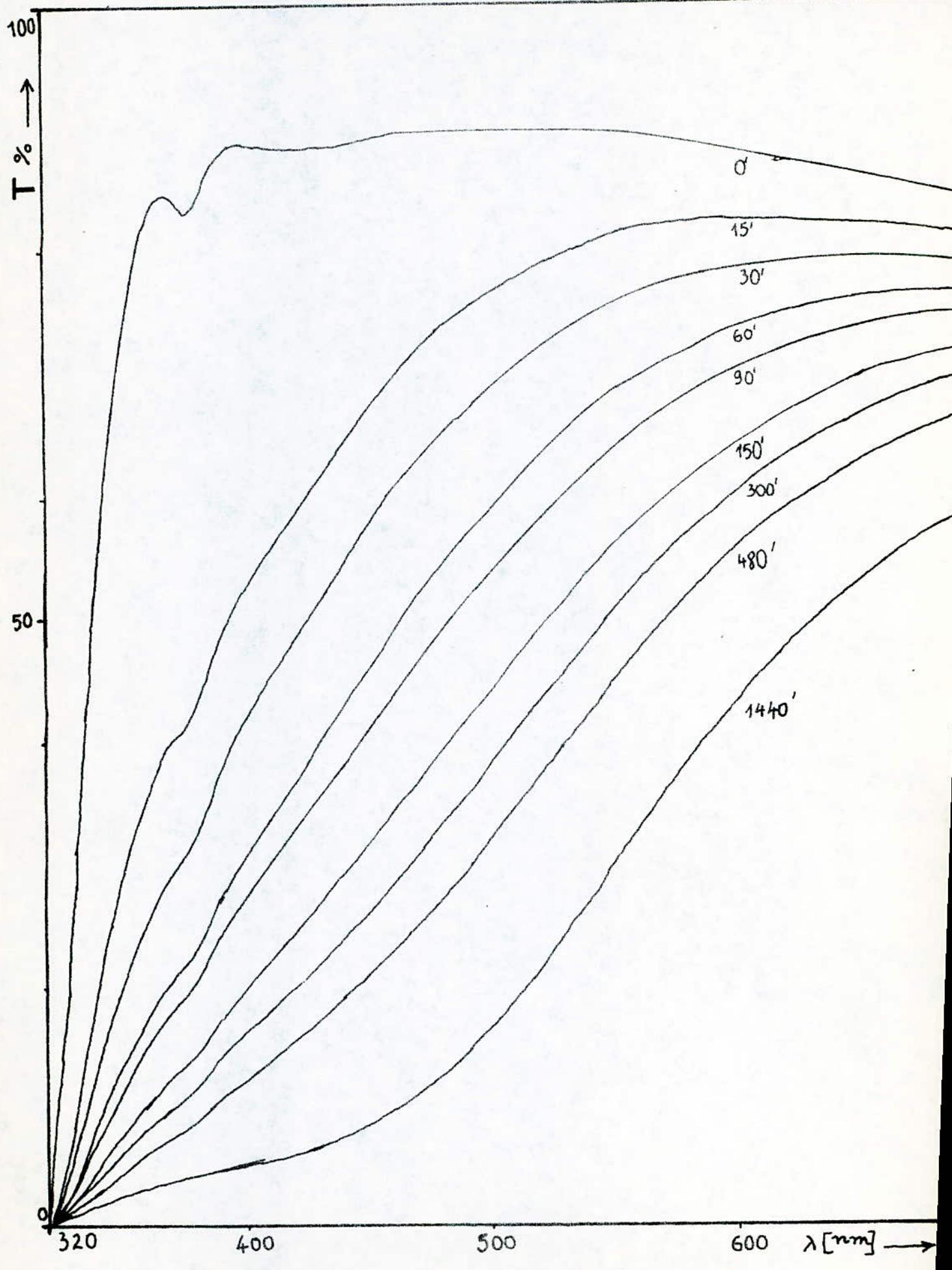
$T = 290^{\circ}\text{C}$     F.G (s.m)    Ag



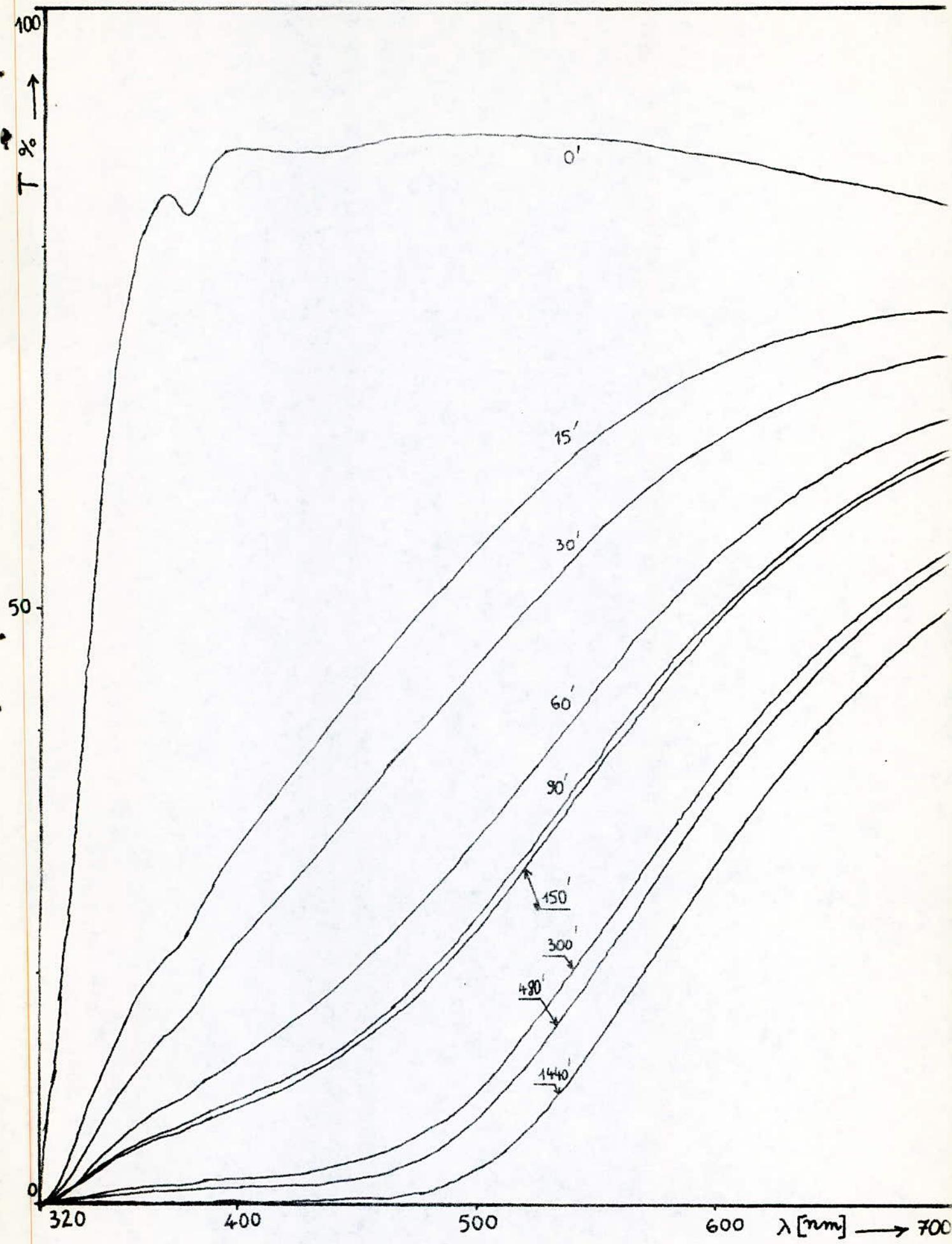
T = 320°C

FG (Sm)

Aq



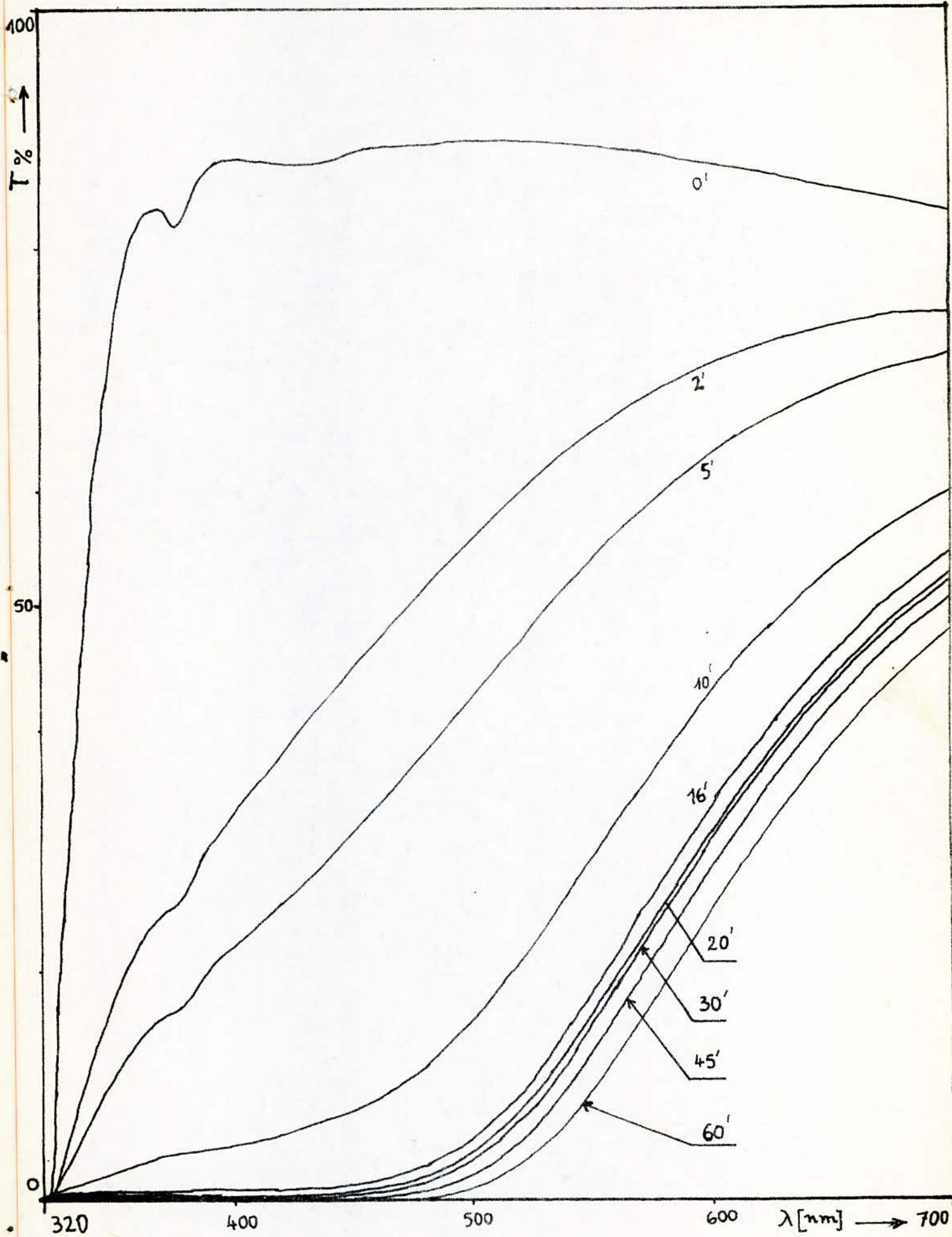
T: 3502 F.G (Sn) Ag



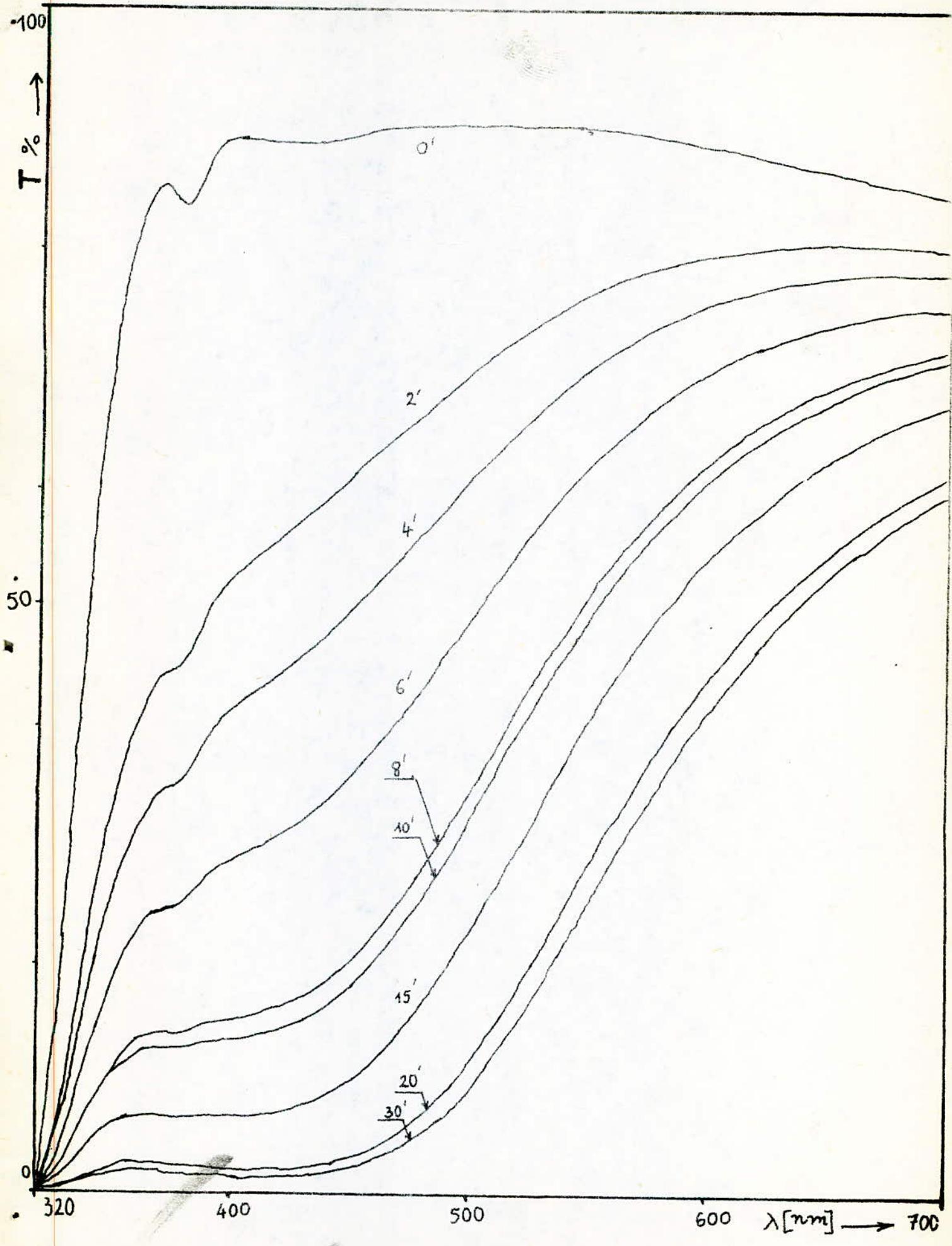
T = 385 °C

FG (Sn)

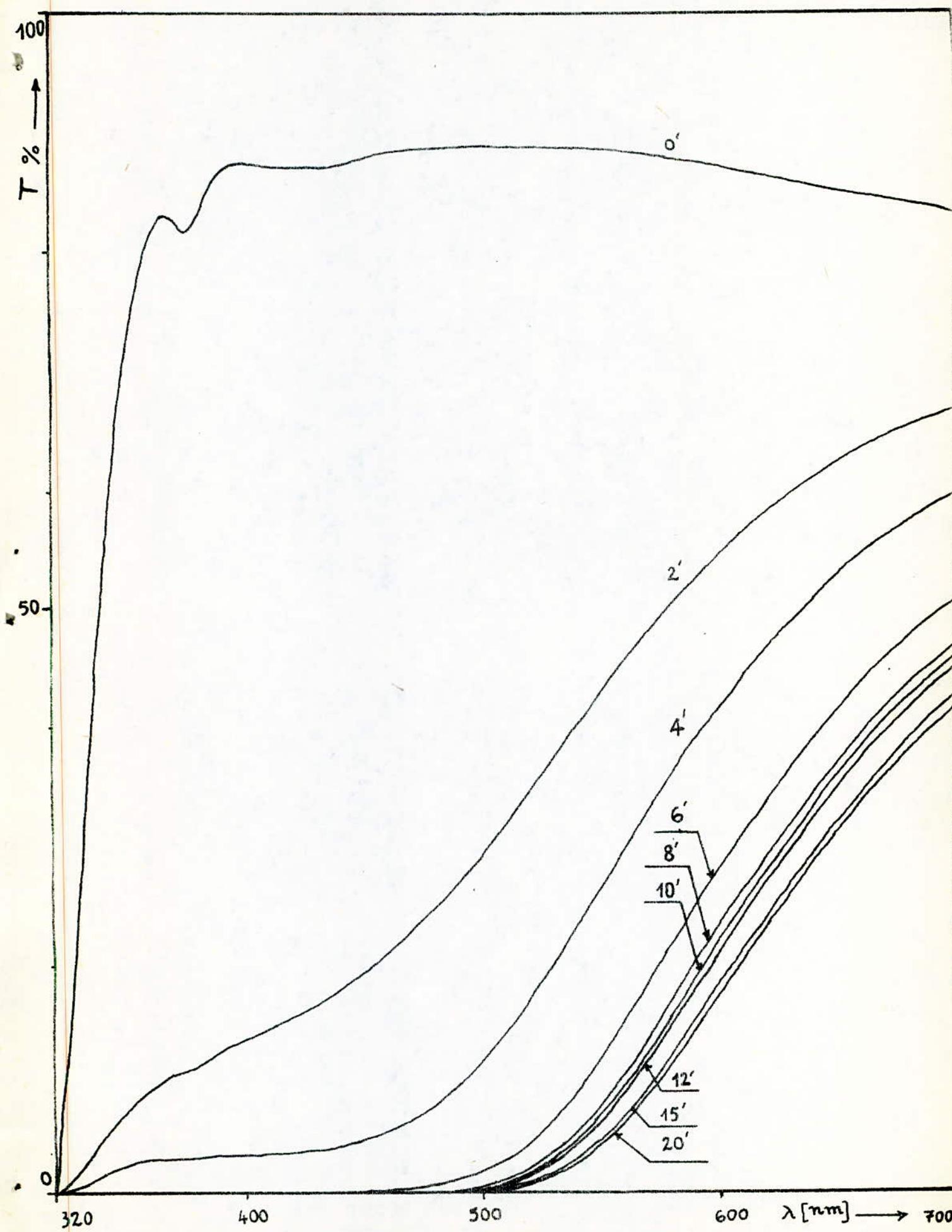
Ag



$T = 450^{\circ}$  F.G (Sm) Ag



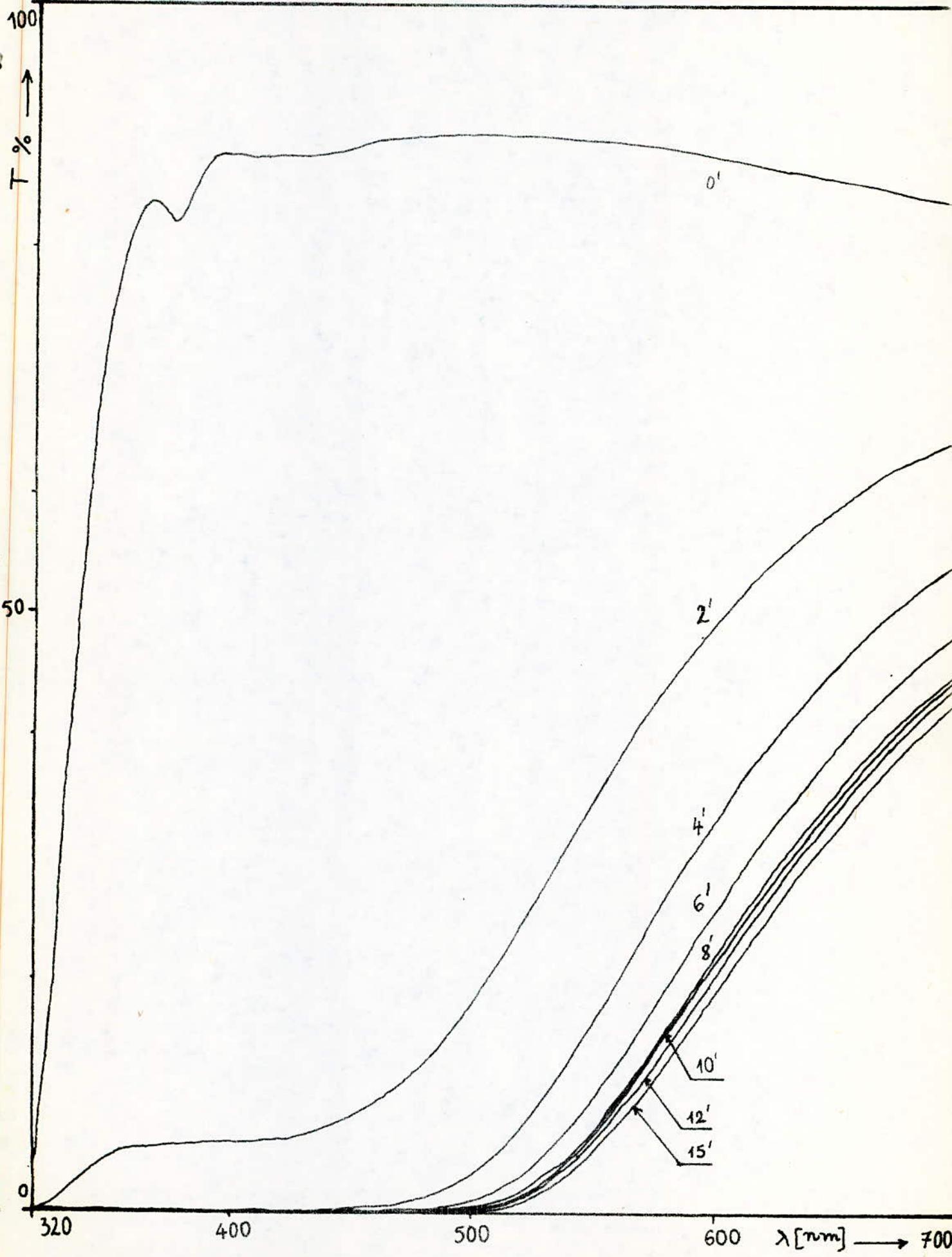
T = 485°C      F.G (Sn)      Ag



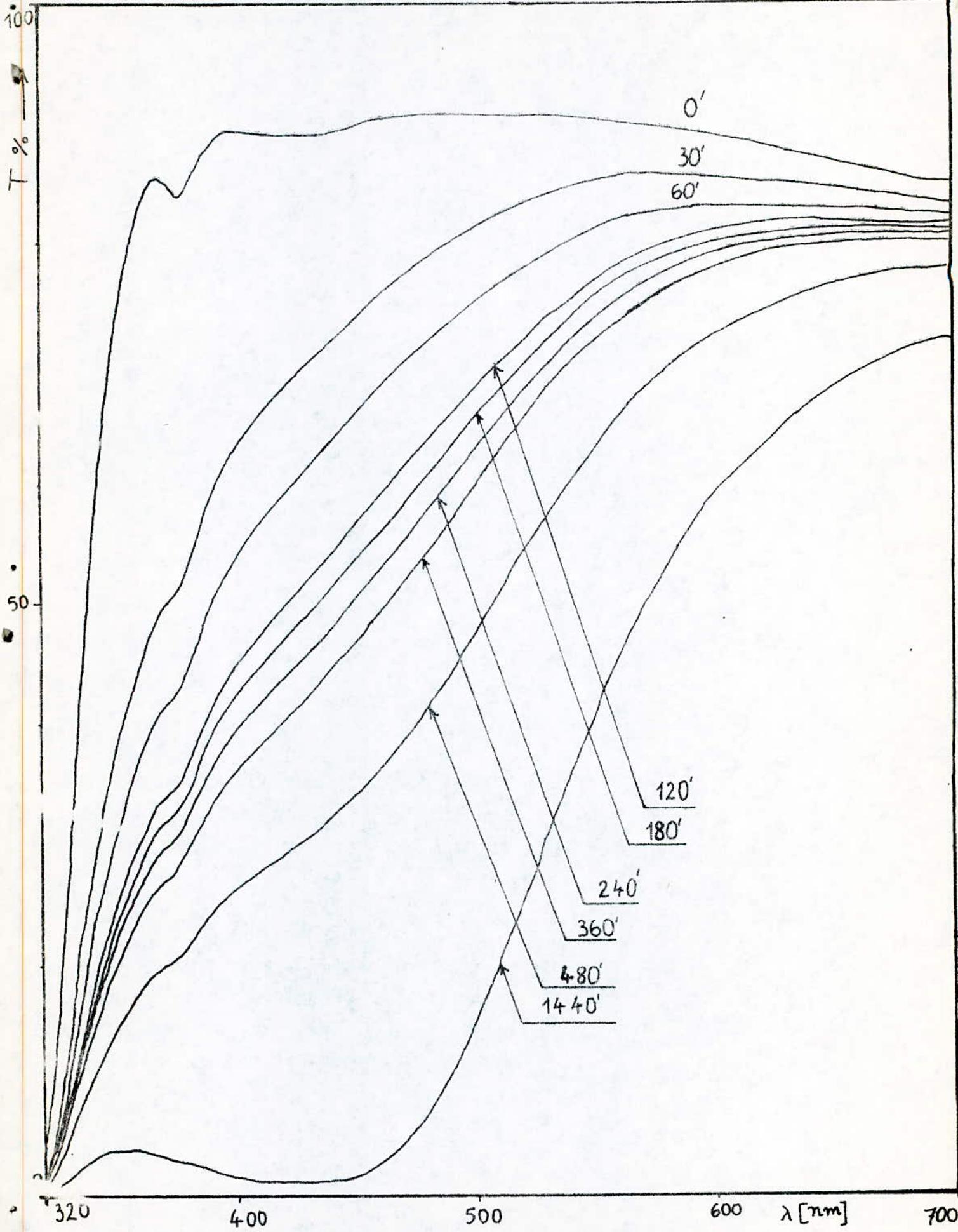
T = 515°C

F.G (Sm)

Ag



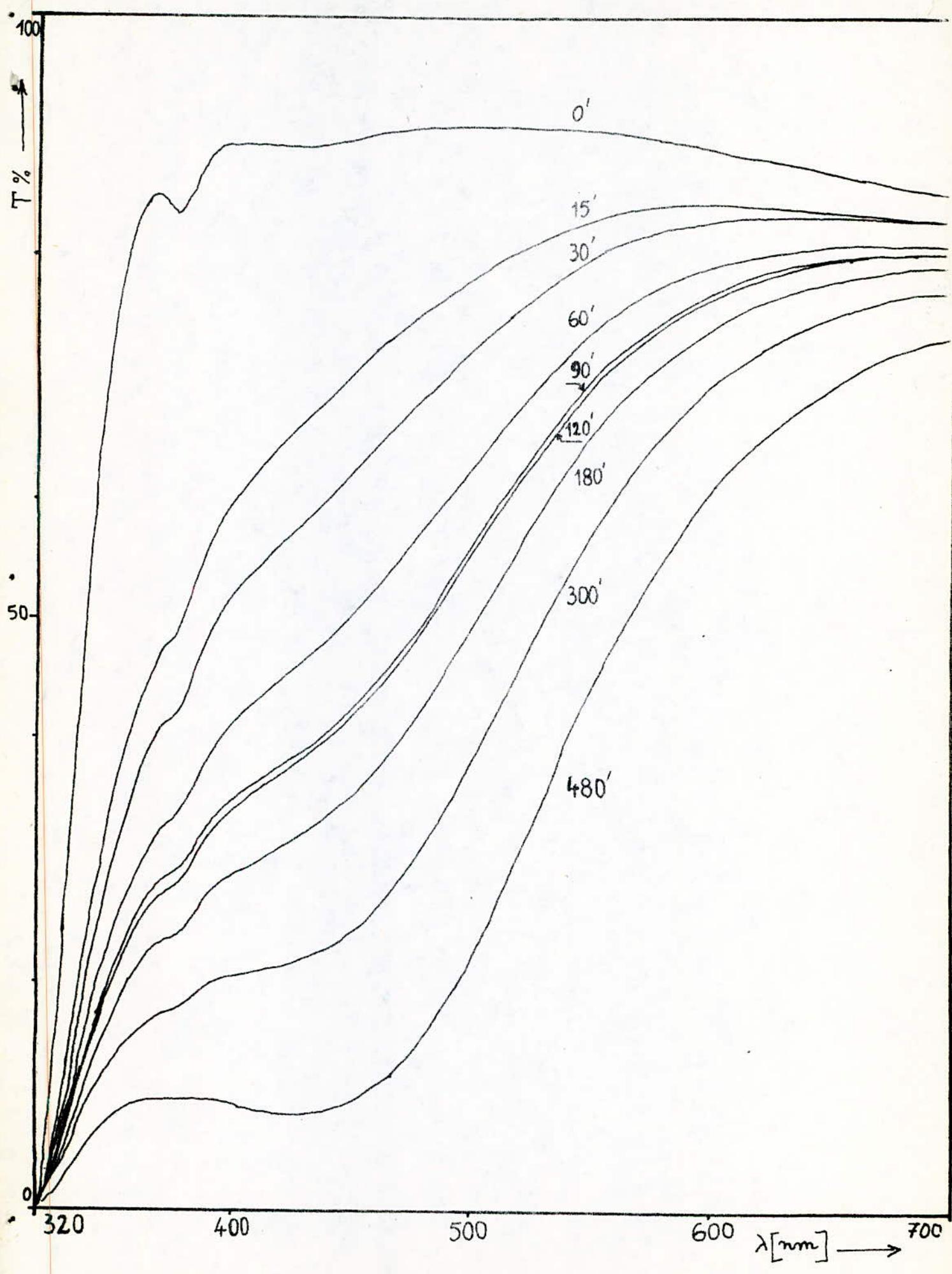
$T = 540^{\circ}\text{C}$     FG (Sn)    Ag



$T = 450^{\circ}\text{C}$

F.G (ff)

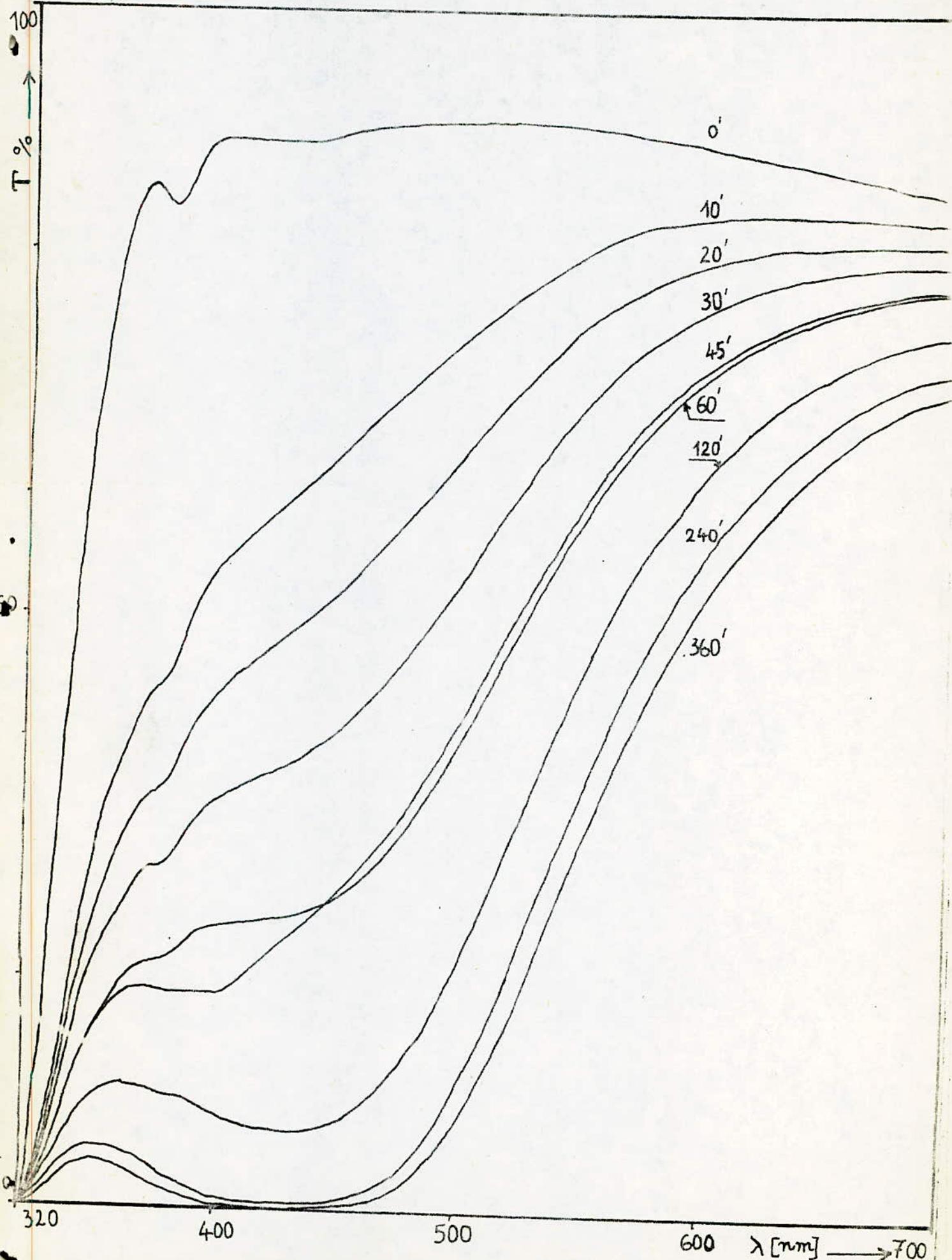
$A_g$



$T = 480^{\circ}\text{C}$

F.G (f.f)

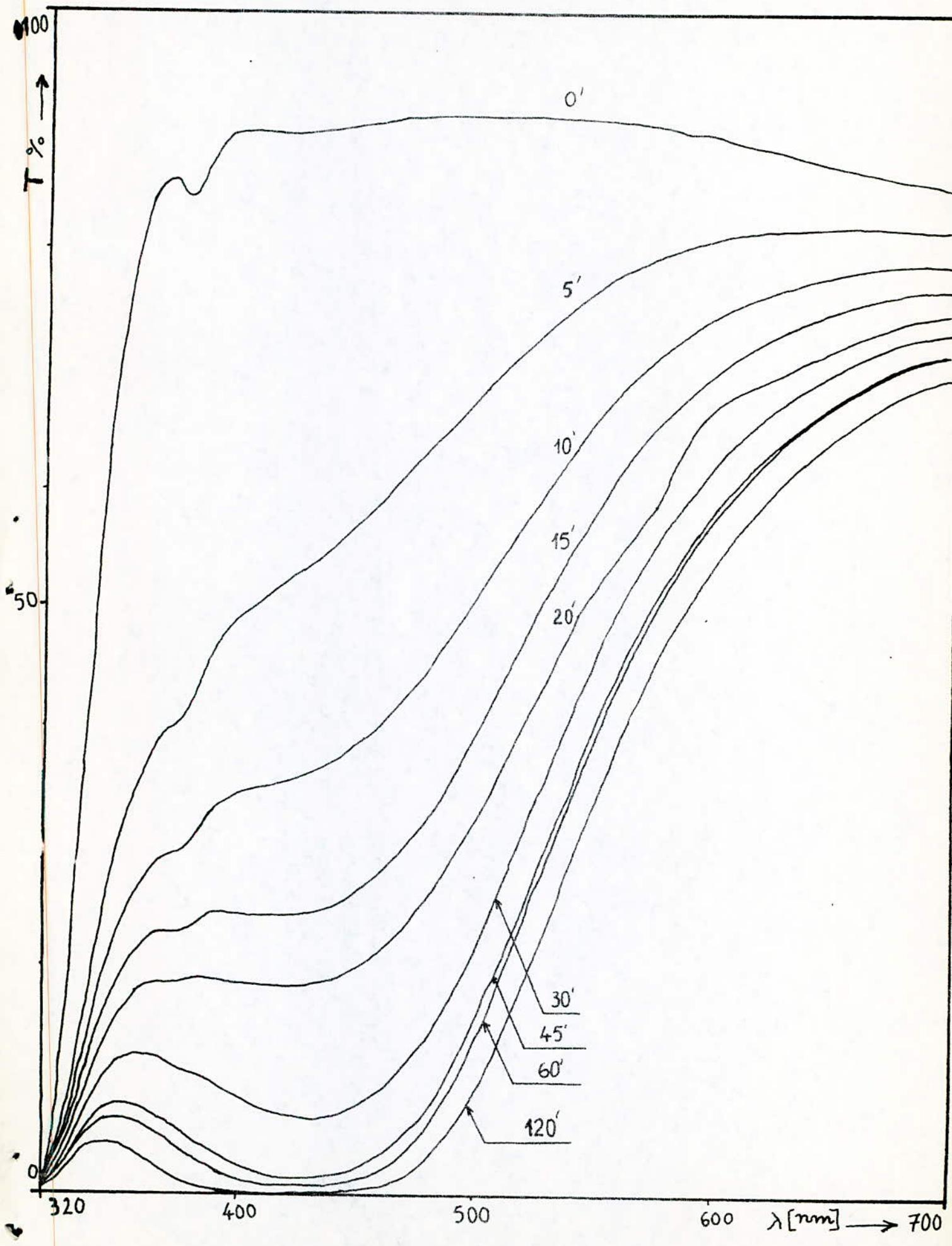
$A_g$



T=515 ε

FG (FF)

A<sub>g</sub>

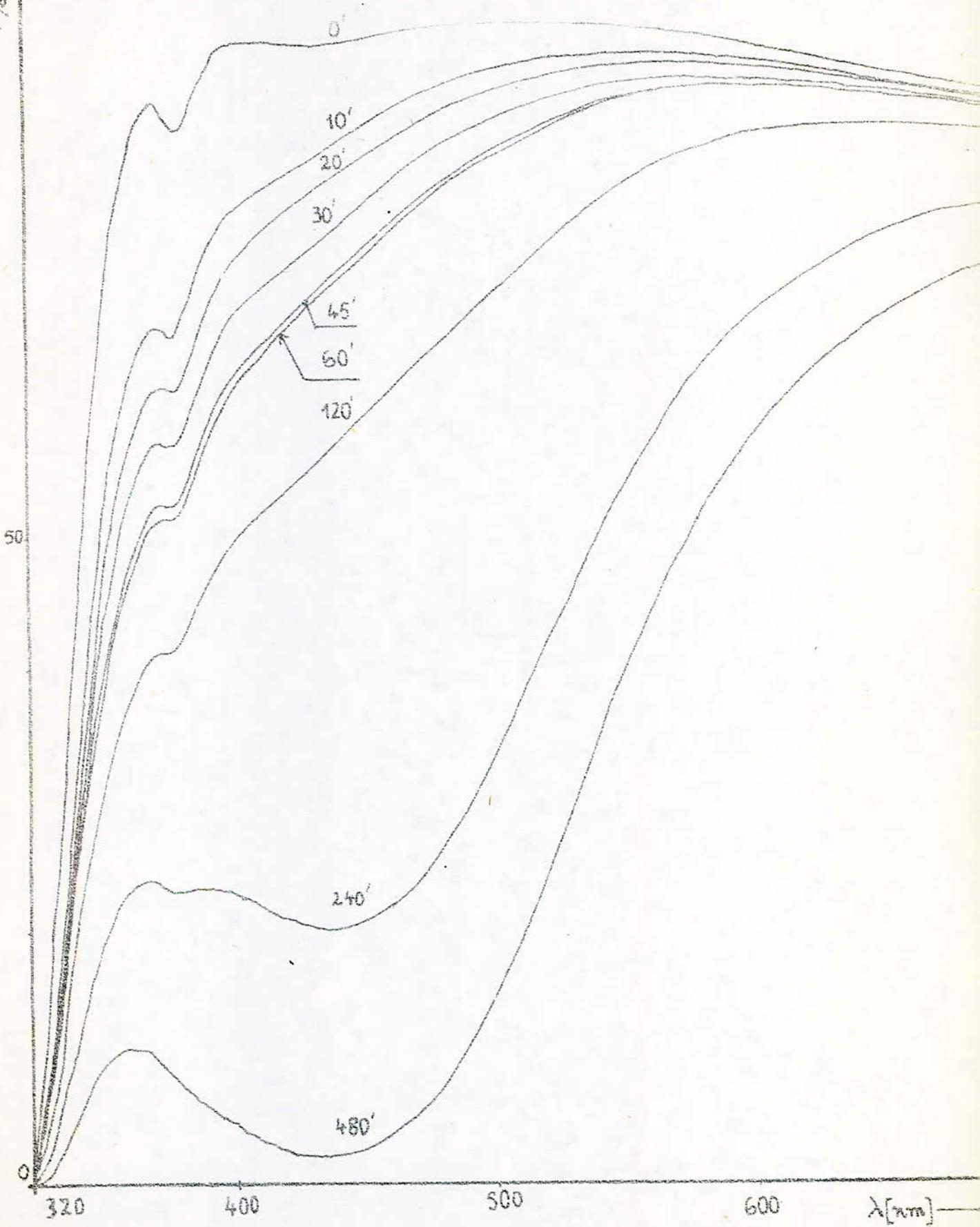


T = 540ε

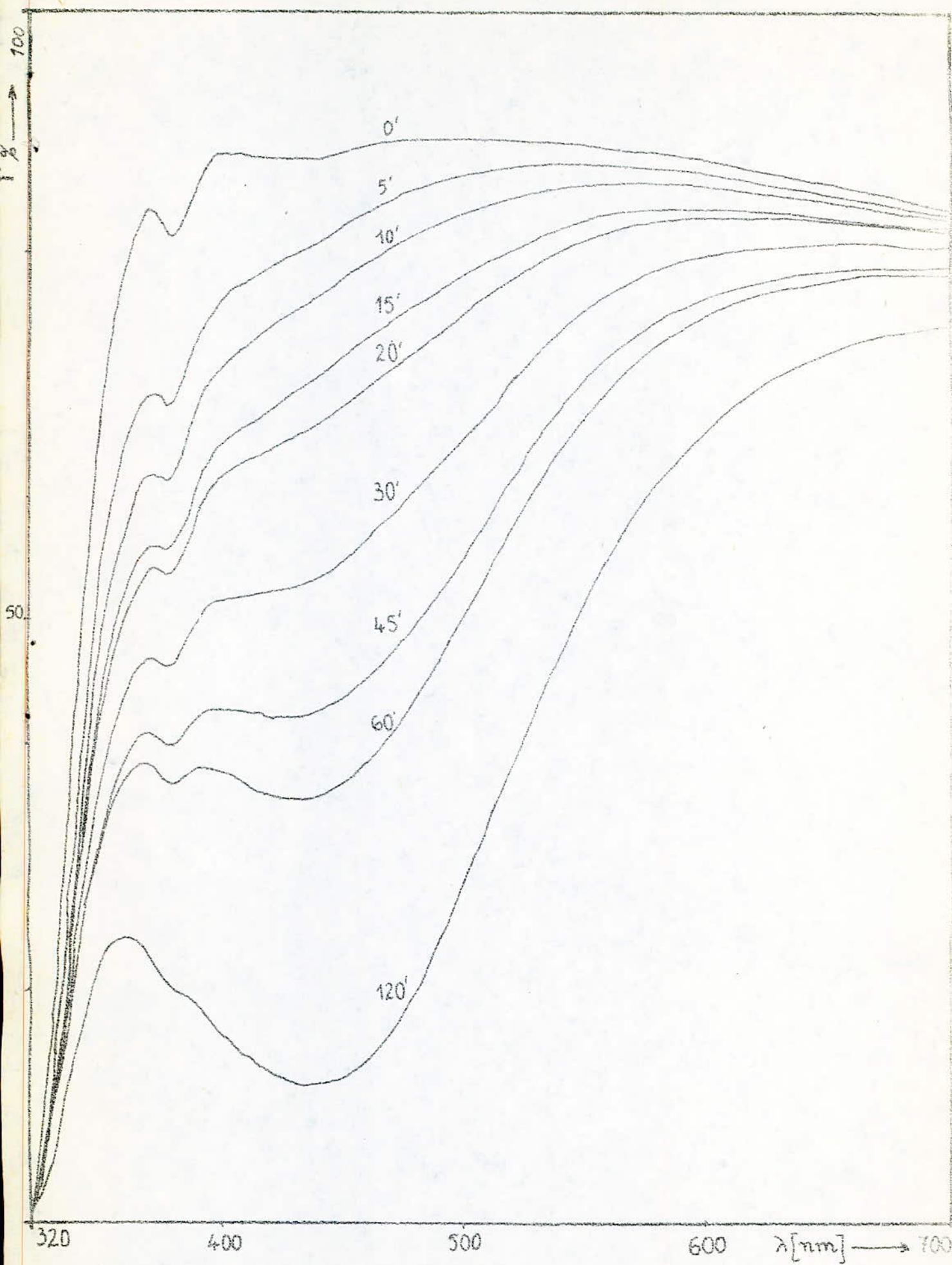
F.G (ff)

A<sub>g</sub>

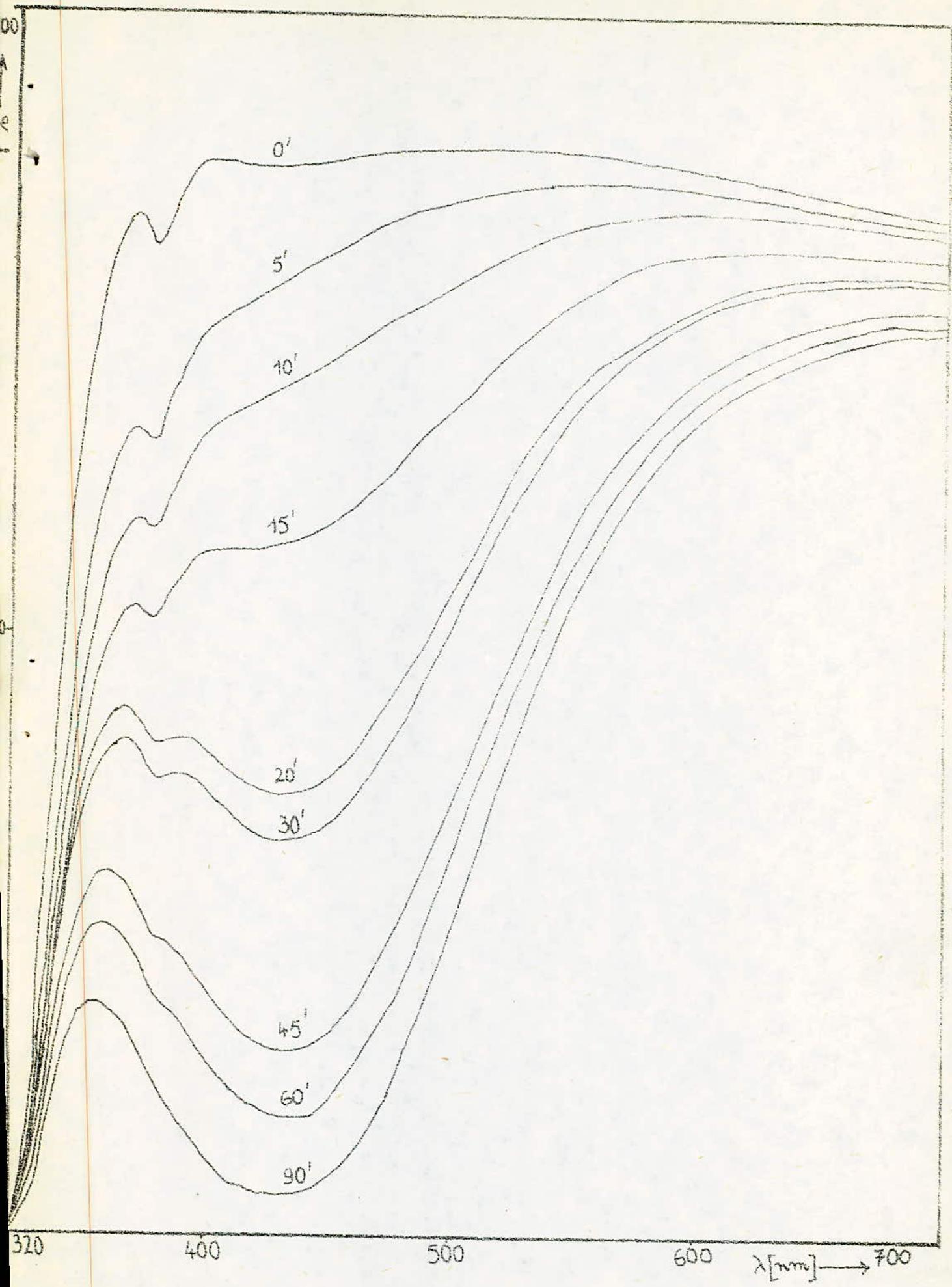
T%



V.N Ag  $T = 515^\circ\text{C}$

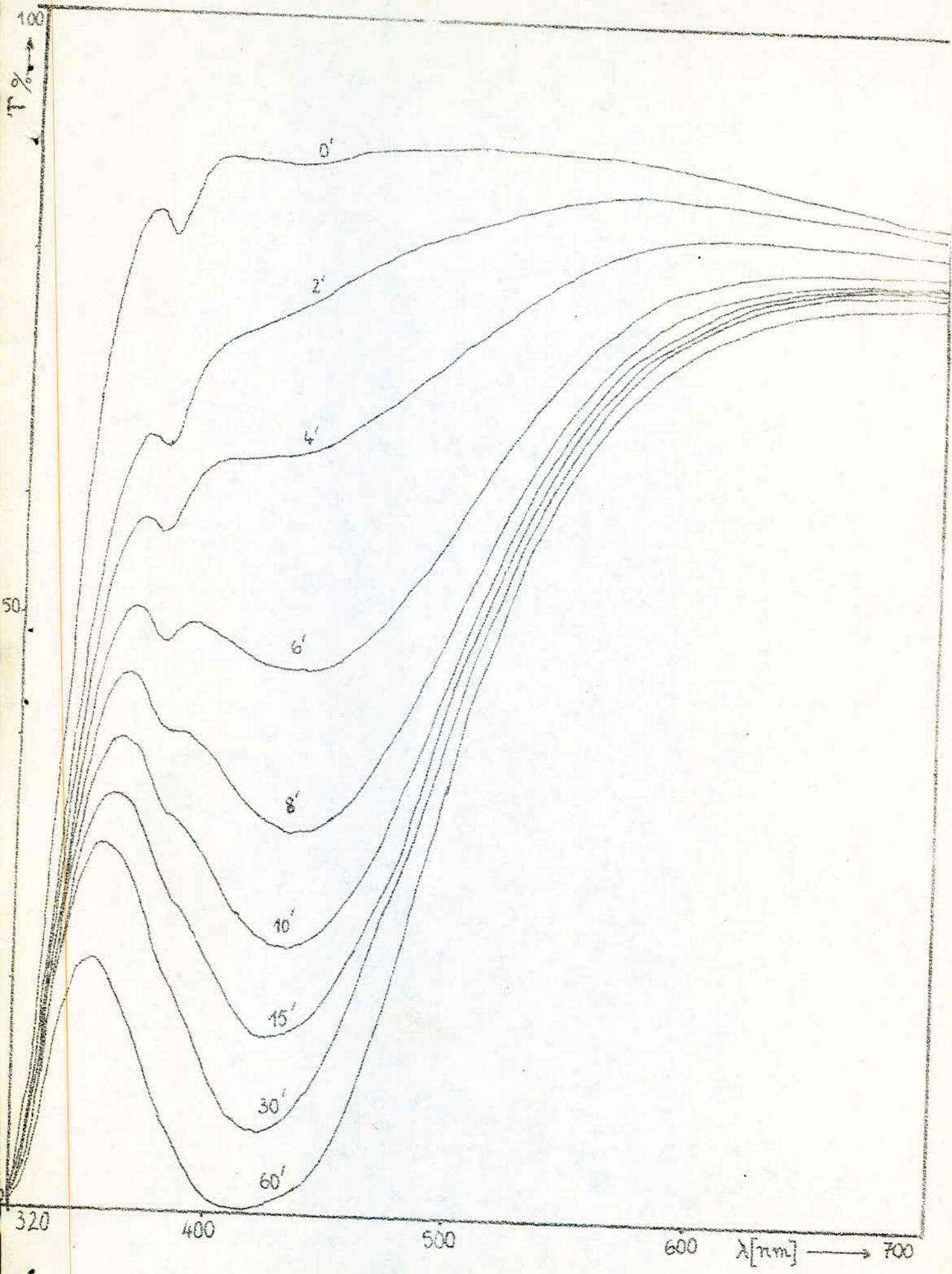


V.N Ag  $T = 540^\circ\text{C}$



V.N Ag

T = 570°C.



V.N Ag T = 600 °C

Ensuite, on fait subir au verre les traitements  
 mentionnés de traitements entre autres : les traitements par les vapeurs  
 de silice, le cobalt, l'acétone, la métallisation, etc. vide.  
 l'encapsulation, etc.

Tableau: Densité Optique en fonction du temps à longueur d'onde  
 $\lambda = 420\text{nm}$  à  $T = 350^\circ\text{C}$  pour le verre flotté (F.G. face Sn).

$t$ (min)	$T$ %	$D.O = \log \frac{1}{T}$	$\sqrt{t}$
0	88,7	0,052	0
15	58,4	0,234	3,87
30	48,2	0,317	5,48
60	37,0	0,432	7,75
90	32,8	0,484	9,49
150	24,7	0,607	12,25
300	20,2	0,695	17,32
480	15,7	0,804	21,91
1440	06,8	1,167	37,95

Tableau: Densité Optique (D.O.) en fonction du temps à longueur  
 d'onde  $\lambda = 420\text{nm}$  à  $T = 385^\circ\text{C}$  pour le verre flotté (F.G. face Sn).

$t$ (min)	$T$ %	$D.O = \log \frac{1}{T}$	$\sqrt{t}$
0	87,9	0,056	0
15	35,3	0,452	3,87
30	26,2	0,582	5,48
60	15,4	0,812	7,75
90	11,1	0,955	9,49
150	10,4	0,985	12,25
300	03,2	1,495	17,32
480	02,3	1,638	21,91

Tableau:

Densité optique (D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420$  nm à  $T=250^{\circ}\text{C}$  pour FG face Sn

$t$ (min)	T %	D.O. $-\log \frac{I}{I_0}$	$\sqrt{t}$
0'	88,0	0,056	0,000
60	73,0	0,137	7,75
120	63,0	0,161	10,95
180	66,0	0,180	
240	63,0	0,201	
360	58,4	0,234	
4440	35,0	0,403	

Tableau :

Densité optique (D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420$  nm à  $T=600^{\circ}\text{C}$  pour le VN.

$t$ (min)	T %	D.O. $\log \frac{I}{I_0}$	$\sqrt{t}$
0	88,6	0,053	0,00
2	75,5	0,122	1,41
4	64,3	0,192	2,00
6	47,1	0,327	2,45
8	54,6	0,401	2,83
10	24,7	0,607	3,16
15	16,7	0,777	3,57
30	08,6	1,066	5,48
60	02,2	1,058	7,75

IV. SURFACE ET TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE.

IV.1.6. EFFET DU TEMPS.

La surface joue un rôle

Tableau: Densité Optique(D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420\text{nm}$  à  $T = 510^\circ\text{C}$  pour le verre étiré(V.N).

$t$ (min)	$T$ %	D.O = $\log \frac{I}{I_0}$	$\sqrt{t}$
0	88,2	0,054	0,00
10	78,4	0,106	3,16
20	75,2	0,124	4,47
30	71,5	0,146	5,48
45	67,5	0,171	6,71
60	67,0	0,174	7,75
120	54,4	0,264	10,95
240	29,9	0,660	15,49
480	0,50	1,390	21,91

Tableau:

Densité Optique(D.O) en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420\text{nm}$  à  $T = 540^\circ\text{C}$  pour le verre à vitres étiré(V.N).

$t$ (min)	$T$ %	D.O = $\log \frac{I}{I_0}$	$\sqrt{t}$
0	88,7	0,052	0
5	80,0	0,097	2,24
10	74,8	0,126	3,16
15	68,2	0,166	3,87
20	65,0	0,187	4,47
30	53,4	0,272	5,48
45	43,0	0,367	6,71
60	36,8	0,434	7,75
120	14,0	0,854	10,95

Tableau:

Densité Optique en fonction du temps à longueur d'onde.

$\lambda = 420 \text{ nm}$  à  $T = 540^\circ\text{C}$  pour le Verre flotté face four (F.G)

$\tau(\text{min})$	T %	D.O = $\log \frac{1}{T}$	$\sqrt{\tau}$
0	89,2	0,050	0
5	52,0	0,284	2,24
10	35,0	0,456	3,16
15	24,2	0,616	3,87
20	18,2	0,740	4,47
30	7,3	1,137	5,48
45	2,0	1,699	6,71
60	1,2	1,921	7,75
120	0,5	2,301	10,95

Tableau:

$D.O = f(\sqrt{\tau})$  pour le Verre flotté face four (F.G ff).  
 $T = 515^\circ\text{C}$   $\lambda = 420 \text{ nm}$

$\tau(\text{min})$	T %	D.O = $\log \frac{1}{T}$	$\sqrt{\tau}$
0	88,9	0,051	0
10	58,2	0,235	3,16
20	47,1	0,327	4,47
30	36,9	0,433	5,48
45	22,0	0,658	6,71
60	24,9	0,603	7,75
120	7,3	1,137	10,95
240	1,1	1,959	15,49
360	0,8	2,097	18,97

Tableau :

Densité Optique en fonction du temps à longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$

à  $T = 320^\circ \text{C}$  pour le verre flotté (F.G. f Sn).

temps $t$ (min)	T %	D.O. = $\log \frac{1}{T}$	$\sqrt{t}$
0	87,8	0,057	0
30	53,7	0,270	5,48
60	40,0	0,398	7,75
120	35,8	0,446	10,95
180	32,2	0,492	13,42
240	29,0	0,538	15,49
360	27,7	0,558	18,97
480	25,5	0,593	21,91
1440	19,0	0,721	35,95

Tableau :

$T = 290^\circ \text{C}$

D.O. =  $f(\sqrt{t})$

Verre flotté (F.G. face Sn)

$t$ (min)	T %	D.O. = $\log \frac{1}{T}$	$\sqrt{t}$
0	87,7	0,057	0
60	69,5	0,158	7,75
120	58,2	0,235	10,95
180	49,3	0,307	13,42
240	43,6	0,361	15,49
300	40,1	0,397	17,32
360	38,3	0,417	18,97
480	32,2	0,492	21,91
1440	23,6	0,627	37,95

Structure de la couche de diffusion

d'un verre flotté (face contenant Sn) traité à :

$T = 515^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$

Tableau :

Densité Optique (D.O) en fonction du temps  
à longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ; à  $T = 485^{\circ}\text{C}$  pour  
le verre flotté (F.G. face Sn).

$G(\text{mm})$	$T$	$D.O = \log \frac{I}{I_0}$	$\sqrt{G}$
0	8,3	0,000	2,88
2	13,2	0,250	1,41
4	44,5	0,32	2,00
6	51,1	0,504	2,45
8	10,7	0,777	2,30
10	14,7	0,800	3,16
15	07,7	1,114	3,57
20	03,1	1,509	4,47
30	02,4	1,620	5,48

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

- (1) J. ZARZYCKI  
Les verres et l'état vitreux  
Masson 1982
- (2) P. PIGANIOU  
Son Histoire sa technique  
PARIS, HACHETTE 1965
- (3) Winnecker K ; KÜCHLER L.  
" Technologie minérale " Tom. III  
Ed Eyrolles , PARIS 1965
- (4) Duval Clement  
Le Verre 2 e édition PARIS 1974  
Collection que sais je ? N° 264
- (5) GAGNAIRE, JAULMES , BUGAREL  
Collectoin de monographie de chimie organique  
Compléments au traite de chimie organique  
Extraction et Purification des espèces chimiques  
1969
- (6) Jean Vastel  
Technique de l'Ingénieur Série Electronique  
Microsonde Electronique E 2224
- (7) Jean Vastel  
Technique de l'Ingénieur Série Electronique  
Microscope Electronique à balayage E 2222
- (8) J. ZARZYCKI  
La surface des verres  
" Verres Refractaires "  
Vol 35 N° 1 Janvier - Février 1981.
- (9) F. RABIA  
" Etude du revêtement oxydo - métallique du verre.  
Polycopié de projet de fin d'études - Juin 1982
- (10) Frisbat G.H ; Ionic - Diffusion in OXIDE Glasses  
Trans Tech Publications  
Adernmnsdorf SWITZERLAND 1975.

.../...

- (11) - Frisbat GH , J, Non - Cr Y S + Sol . 19, 1975  
P 367 - 368
- (12) Meistring R, Frisbat G.H, Hennicke H W, 10 th Intern  
Congress on Glass, K Y O T O , 1974, P. 8-71 - P 8-78
- (13) MEISTRING R, Frisbat GH, Hennick H W  
Glas Tech, Ber, 49, 1976, N° 3 P 60 - 66
- (14) Matousek J. , BLAZECK J, SILICATY XXII , 1973 , 3  
P. 193 - 201
- (15) Matousek J, Hlavačková , Silicaty XXIII , 1979 , 3  
P. 203 - 215
- (16) Chakravorty D , RAD. B ; Trans Ind , Cer. Soc  
XXXV, 1976, 2 P. 31 - 38
- (17) KOBAYASHI K. phys Chem, Glasses, 20, 1972, 2 P. 21, 24
- (18) KOBAYASHI K, J Amer Cer. Soc , 62, 1979;  
9 - 10 , P 440 - 442
- (19) Technique de l'ingénieur : Série Métallurgie (\*)

DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE

