

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2ex

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : Etude du revêtement  
oxydo-métallique  
du Verre

Proposé par : D. Liakov      Étudié par : RABIA - F.

Promotion : Juin 1982.

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

- "HOUARI BOUMEDIENNE" - ALGER.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département GENIE-CHIMIQUE

-----oOo-----

ÉTUDE DU REVETEMENT  
OXYDO-METALLIQUE DU VERRE

proposé par : M<sup>r</sup> Dr. LIAKOV .D.

Maitre de Conférences

étudié par : M<sup>r</sup> RABIA Farouk

ALGER JUIN 1982

REMERCIEMENTS  
\*\*\*\*\*

Pour m'avoir guidé tout au long de mon travail et surtout pour tous les précieux conseils qu'il m'a prodigués, je tiens à remercier Monsieur LYACOV, Professeur à l'E.N.P.A.

J'adresse également tous mes remerciements à Messieurs les membres du Jury pour avoir bien voulu accepter de juger ce modeste travail.

-----

MEMBRES DU JURY

PRESIDENTE

M<sup>me</sup> NEZZAL. Ghania

Maitre de Conférence à l'ENP

EXAMINATEURS

M<sup>r</sup> OBRETENOV. T

Maitre de Conférence à l'ENP

M<sup>r</sup> SANDLE. NK

Maitre de Conférence à l'ENP

M<sup>r</sup> LIAKOV. D

Maitre de Conférence à l'ENP

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

Maitre Assistante

-----

E R R A T A

Dans tout le polycopié lire :

Equivolumique au lieu d'Equimolaire

Page : 20	Ligne: 19	la suite = la suivante
Page : 21	Ligne :20	bicromate = bichromate
Page : 21	Ligne : 21	dans = plus
Page : 34	Ligne : 7	solvant = solvant pur

=====

## TABLE DES MATIERES DE LA PARTIE THEORIQUE

---

### Introduction

#### I. Le verre

- I.1. Définition
- I.2. Composition chimique
- I.3. Structure
- I.4. Propriétés
  - optiques
  - chimiques
  - mécaniques

#### II. Elaboration du verre plat

- II.1. Procédé FOURCAULT
- II.2. Procédé Pittsburgh
- II.3. Procédé Libbew-OWENS
- II.4. FLOAT GLASS

#### III. Revêtement oxydo-métallique sur le verre.

- III.1. Généralités et classification
- III.2. Méthodes de traitement
- III.3. Mécanisme de formation du revêtement
- III.4. Propriétés des revêtements.

PARTIE EXPERIMENTALE

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

-----

- I. Recherche du revêtement par des oxydes métalliques.
- II. Recherche du revêtement par combinaisons d'oxydes métalliques.
- III. Influence de la nature du solvant.
- IV. Influence de la température de traitement
- V. Influence de la concentration.
- VI. Influence du temps de traitement.
- VII. Procédés industriels proposés.
- VIII. Conclusion.

=====

PARTIE --- THEORIQUE

\*\*\*\*\*

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

Le verre est connu depuis quatre millénaires, peut être d'avantage, la date de sa naissance n'est pas facile à fixer avec précision car elle varie avec le degré de sévérité adopté pour définir le verre.

Si l'on reconnaît comme verre les pâtes vitreuses mais presque opaques qui constituèrent les perles des colliers Egyptiens, c'est bien à plusieurs millénaires qu'il faut faire remonter l'origine de ce matériau.

Mais on sait produire des objets creux en verre transparent depuis plus de 3000 ans et l'invention de la canne à souffler le verre date de 2000 ans environ. Ainsi donc le verre est la plus vieille matière synthétique de l'humanité.

De nos jours ce vieux matériau a retrouvé une nouvelle jeunesse grâce aux progrès que permettent les connaissances actuelles sur la structure de l'état vitreux, sur son architecture atomique, sur les liens entre la disposition des atomes et les propriétés physiques observables et utilisées. De plus l'extension de son usage en fait l'objet d'une industrie extrêmement puissante en rapide évolution.

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'argenture etc...

Durant cette étude on s'intéressera à un traitement superficiel assez particulier puisqu'il s'agit du revêtement du verre par des oxydes métalliques en vue d'avoir des verres plus ou moins réfléchissants.

.../...

En effet, on sait que le verre normal (non revêtu) réfléchit environ 8 % de la lumière qu'il reçoit. Pour augmenter cette réflexion le dépôt d'une fine couche d'un métal à la surface est nécessaire. La quantité de lumière réfléchie dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer la concentration du métal, la température à laquelle se fait le dépôt du métal, le temps de traitement et enfin la nature du solvant. C'est pourquoi, pour une étude complète du revêtement, il est nécessaire de connaître l'influence de tous ces paramètres opératoires sur la qualité de ce revêtement.

x

x

x

## I) Le Verre

### I.1) - Définition

On réunit sous la dénomination du verre, au sens large, toutes les substances qui, par leur structure, ressemblent à un liquide, mais dont la cohésion aux températures ambiantes normales est si grande qu'elles ont l'apparence de solides. Pour éviter tout malentendu on préfère la dénomination de vitroïde pour l'ensemble des substances vitreuses à l'état amorphe, c'est-à-dire à structure non ordonnée, non cristalline, rigide et cassante aux basses températures, pour ramollir à température plus élevée. On applique ainsi le terme de verre uniquement aux combinaisons minérales qui possèdent ces qualités.

### I.2) - Composition chimique :

Le verre se compose d'une pluralité, en général de trois groupes, d'oxydes qui conditionnent par leurs genres et leurs quantités les propriétés caractéristiques du verre.

Les oxydes anioniques sont les formateurs de réseau. Ce sont eux qui en se solidifiant à l'état vitreux provoquent la solidification vitreuse des autres formateurs du réseau.

Les principaux formateurs de réseau sont l'acide silicique ( $\text{Si O}_2$ ) pour les verres industriels,  $\text{B}_2 \text{O}_3$  et  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  pour les verres spéciaux.

L'acide silicique constituerait à lui seul un verre, le verre de quartz, mais il exige une température élevée :  $1600^\circ\text{C}$ .

.../...

Pour obtenir des verres plus accessibles à la fabrication industrielle, on ajoute à la silice des oxydes alcalins qui agissent comme fondant et abaissent la température de fusion du verre. On utilise le plus souvent l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , pour des verres plus fins l'oxyde de potassium  $\text{K}_2\text{O}$ , pour des verres spéciaux l'oxyde de Lithium  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les verres qui sont obtenus à partir des oxydes anioniques et des oxydes alcalins ont l'inconvénient d'être solubles dans l'eau. La solubilité est supprimée par l'addition d'oxydes alcalino-terreux. C'est l'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  qui est le plus utilisé ; il peut être remplacé complètement ou en partie par l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  et l'oxyde de Baryum.

### I.3) Structure du verre :

À l'aide des rayons X, on a montré que l'ordre moléculaire dans les verres est, de façon générale, irrégulier, analogue à celui d'un liquide. On avait supposé que le verre, dans sa structure, n'était qu'un liquide figé ; c'est ce qui a été confirmé. Les travaux de W. L. Bragg ont démontré l'existence de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  constituant l'élément constitutif universel des silicates. Les idées actuelles sur la structure des verres reposent notamment sur les travaux de Warren, qui voit dans le verre, aussi bien fondu que solide, un ordre rapproché des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , formateurs de verre, reliés par des ponts d'oxygène.

### I.4) Propriétés du verre.

#### a) Propriétés chimiques :

##### \* action de l'eau

Dans un verre industriel, c'est-à-dire dans un verre silicate alcalin, l'eau décompose les silicates ;

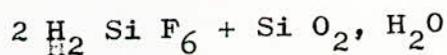
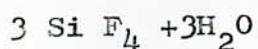
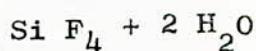
.../...

la solution alcaline ainsi formée dissout à son tour la silice. Simultanément, l'eau pénètre dans le verre et forme à sa surface une pellicule hydratée. Cette attaque est très faible mais peut, dans certains cas, provoquer des désagréments.

\* action des acides et des bases

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

Les acides, par contre, accélèrent l'enlèvement de l'alcalin superficiel mais réduisent l'action de la solution sur le réseau silicique. C'est l'acide fluorhydrique et ses sels acides qui jouent le rôle essentiel dans l'attaque du verre.



l'acide fluosilicique et les fluosilicates sont sans action sur le verre.

b) propriétés optiques

Un produit verrier plan transparent ou translucide peut être assimilé à une lame à faces parallèles. Il divise tout faisceau lumineux incident en lumière transmise, absorbée et réfléchie ou diffusée, selon des pourcentages qui sont fonction de la nature du produit.

\* indice de réfraction (n)

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 :

$$\left\{ \text{Sin } i = n \text{ sin } r \right\}$$

(i et r) étant les angles d'incidence et de réfraction - la valeur moyenne de n du verre plat est de : 1.52.

\* facteur de transmission T

C'est le rapport du flux lumineux émergent F au flux incident  $F_0$  :

$$T = \frac{F}{F_0}$$

Pour un produit donné, ce facteur de transmission varie avec la longueur d'onde de la lumière incidente.

\* facteur d'absorption A

- Dans le spectre visible ( $0,4 < \lambda < 0,8 \mu$ )

Le facteur d'absorption A, qui est le rapport du flux lumineux, absorbé au flux incident, de la plupart des verres utilisés en vitrage a sensiblement la même valeur : de l'ordre de 2 % dans toute l'étendue du spectre.

Ce chiffre est valable pour des produits de faible épaisseur (verres à vitres de 2 mm)

- Dans le spectre U.V ( $\lambda < 0,4 \mu$ )

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

- Dans le spectre IR ( $\lambda > 0,8 \mu$ )

L'absorption est faible jusqu'à  $2 \mu$ , puis augmente très fortement, pour être pratiquement totale au delà de  $5 \mu$ .

.../...

\* facteur de réflexion

Les pertes par réflexion sont beaucoup plus importantes et varient avec l'angle d'incidence  $i$  : pour un produit plan et poli, celles-ci sont de l'ordre de 8 % jusqu'à  $i = 40^\circ$  et augmentent très fortement dès que  $i$  dépasse  $50^\circ$ .

Elle atteignent par exemple 30 % pour une incidence de  $70^\circ$

c) Propriétés mécaniques

Le verre est un corps fragile qui n'admet pas de changements de formes notables, provoqués par la pression, les chocs ou les coups. On suppose que dans la structure du verre il y a des failles de réseau qui agissent comme des entailles qui diminuent fortement la résistance locale.

La résistance à la traction, de 5 à 15  $\text{kg.mm}^{-2}$ , est la grandeur essentielle qui conditionne la résistance des objets en verre. Elle n'est que peu influencée par la constitution chimique, mais beaucoup par l'état de la surface. Des rayures et des fissures à peine visibles diminuent fortement la résistance. La durée et la vitesse de l'effort exercé sur le verre ont une influence marquée.

.../...

## II) Elaboration du verre plat :

Il existe de nos jours principalement quatre procédés d'obtention du verre plat :

- le procédé Fourcault
- le procédé Pittsburgh
- le procédé Libbey-Owens
- le procédé Pilkington.

Dans ces quatre modes de fabrication, les machines sont alimentées par des fours à bassins et le verre est obtenu par étirage.

### 1) Procédé Fourcault :

Ce procédé utilise une buse rectangulaire très allongée. Cette buse de distribution est enfoncée dans le verre de façon que le verre déborde à travers la fente de la buse. Ce verre est ensuite étiré vers le haut par des rouleaux, sous forme de lame.

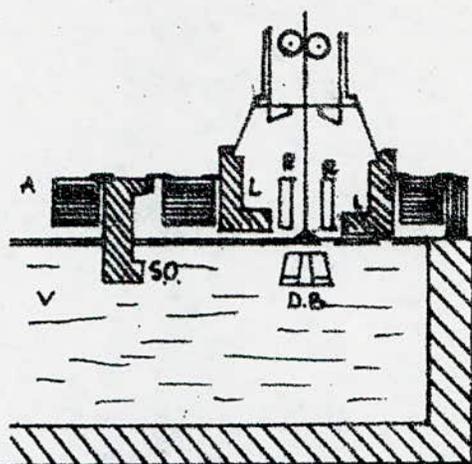
Après être sorti de la buse, le verre est refroidi par des réfrigérateurs placés de part et d'autre du bain de verre. Ce refroidissement permet la solidification du verre.

Le schéma du principe de ce procédé est représenté par la figure n° 1.

### 2) Procédé Pittsburgh :

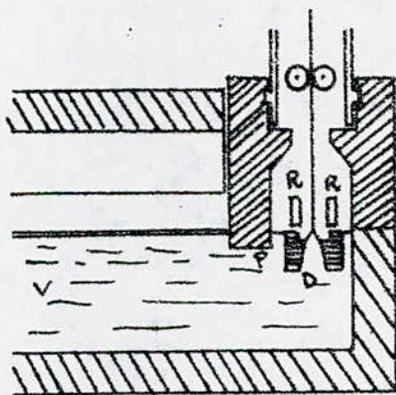
Ce procédé présente de loin beaucoup de ressemblance avec le procédé Fourcault, mais la différence essentielle est que la feuille de verre n'est pas prélevée dans une débiteuse, mais dans la surface libre du bain. La feuille est ensuite tirée verticalement comme dans le procédé Fourcault.

.../...



- R - refroidisseur
- V - verre en fusion
- L - Bloc en L
- D.B - Draw-Bar
- A - voûte plate
- S.O. - Shut-off

figure n° 2 : schéma de principe  
du procédé Pittsburgh



- R - refroidisseur
- D - débiteuse
- P - Pont
- V - verre en fusion

figure n° 1 : schéma de principe  
du procédé Fourcault.

Au dessous de l'endroit du prélèvement se trouve à environ 5 cm de la surface une barre en céramique qui a pour but de limiter aux couches de verre proches de la surface le refroidissement fourni par les refroidisseurs à eau au dessus du bloc et de réguler l'écoulement vers le bloc. La barre possède en son centre une fente qui a pour but d'empêcher la dévitrification dans la partie inférieure de la racine de la feuille étirée. Le schéma du principe de ce procédé est représenté par la figure n° 2.

### 3) Procédé Libbey-Owens :

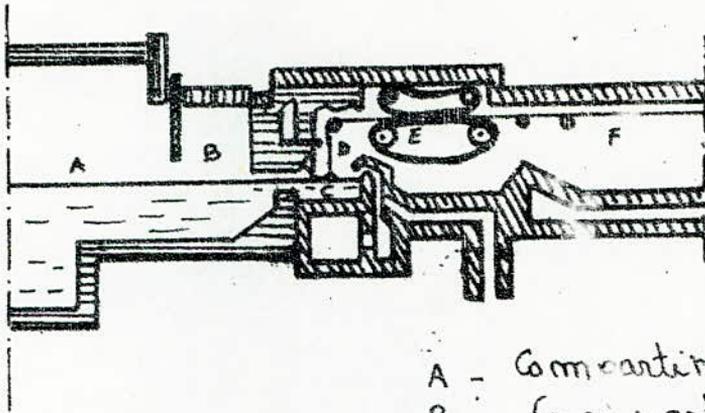
Ce procédé opère d'après une méthode un peu différente. La feuille de verre est étirée hors de la surface du verre comme dans le procédé Pittsburgh. Elle est étirée verticalement, mais à 65 cm de hauteur elle est pliée à l'horizontale sur un rouleau. Le verre est refroidi au dessus de la débiteuse par des refroidisseurs latéraux. Le rouleau plieur saisit le verre à l'endroit où il est encore plastique au point de pouvoir être plié sans casser, mais aussi de façon que la surface ne puisse pas être endommagée par le rouleau plieur. La bande de verre horizontale passe sur une série de rouleaux et est transportée au coupage à travers une longue galerie de recuisson.

Le schéma du principe de ce procédé est représenté par la figure n° 3.

### 4) Procédé Pilkington ou float glass :

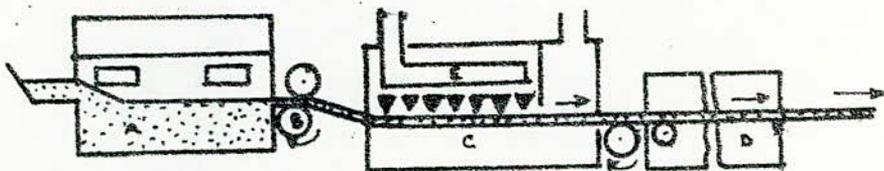
Ce procédé tend à reproduire un verre plat alliant les qualités du "poli au feu" du verre à vitres et celle de la rigoureuse planéité de la glace.

figure n° 3 : schéma de principe du  
procédé Libbey-Owens



- A - Compartiment de fusion.
- B - Compartiment de refroidissement.
- C - Compartiment d'étirage.
- D - feuille de verre
- E - rouleau plieur
- F - tunnel de recuisson.

figure n° 4 : schéma de principe  
du procédé float glass.



A = verre en fusion  
B = laminoir

C = Bain métallique  
D = arche de recuisson  
E = brûleurs

La figure n° 4 schématise le procédé :

Le verre, fondu dans un four à bassin, est laminé entre deux rouleaux. Le ruban de verre obtenu est ensuite mis en contact avec un bain de métal fondu sur lequel il flotte, d'où le nom du procédé. Le métal du bain est maintenu à une température rigoureusement contrôlée ; toutes les irrégularités d'épaisseur sont nivelées par le jeu des forces de gravité et de tension superficielle. Les deux faces acquièrent ainsi un brillant qui rend inutile tout polissage ultérieur.

### III - Revêtement oxydo-métallique sur le verre.

#### III.1) - Généralités et classification :

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

Un rôle important est joué par le revêtement oxydo-métallique dans ce genre de traitements.

Dans l'industrie, sont bien connus les oxydes métalliques qui donnent au verre plat une grande résistance thermique et mécanique ainsi qu'une bonne conductivité électrique. Plusieurs oxydes ont une transmission sélective dans la région 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.

Actuellement sur la base du revêtement oxydo-métallique sont créés plusieurs types de verres de construction et autres applications techniques : Ce sont les verres conducteurs électriques, protecteurs contre la chaleur, transparents sélectivement et réfléchissants pour différentes régions du spectre visible.

Il y a deux classifications possibles des revêtements oxydo-métalliques :

#### 1) Suivant le domaine d'application

- absorbant UV
- absorbant sélectivement dans le visible (verres colorés)
- avec une réflexion importante dans le visible (miroirs semi-transparentes)

- absorbants partiellement les radiations solaires protecteurs thermiques)
- réfléchissants les radiations de l'I R lointain (réflecteurs thermiques)
- conducteurs électriques superficiels
- radio-protecteurs.

2) Suivant la composition chimique :

Le revêtement oxydo-métallique du verre peut être dû à l'un des oxydes métalliques suivants :

- Cu O
- Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>
- Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub>
- Sn O<sub>2</sub> etc...

Il peut également être dû au mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes.

## II.2 - Méthodes de traitements

Les revêtements oxydo-métalliques sont un moyen d'agir sur les propriétés superficielles du verre. Les propriétés des revêtements dépendent de la composition chimique et des conditions de synthèse du revêtement.

Il est plus correcte de parler de synthèse du revêtement que de dépôt.

La synthèse du revêtement oxydo-métallique sur le verre peut être réalisée par différentes méthodes :

- a) traitement de la surface du verre préalablement chauffée par pulvérisation de solution de sel du métal.
- b) immersion du verre préalablement chauffé dans un bain salin (solution de sel ou sel fondu).

- c) traitement du verre préalablement chauffé par des vapeurs facilement hydrolysées (méthode de pyrolyse)
- d) 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.

### III.3) - Mécanisme de formation du revêtement oxydo-métallique par pulvérisation.

Les revêtements sur le verre plat sont déposés par voies de pulvérisation de solution des substances formant un film sur la surface chauffée du verre. Sous l'action de la température il y a formation d'oxydes qui se déposent sur le verre. Comme substances initiales on peut prendre les produits qui ne se décomposent pas et qui ne donnent pas avec le solvant des produits gazeux ou des précipités. Ces mêmes substances initiales ne doivent pas s'hydrolyser dans la solution à la température ambiante. Si elles sont hydrolysées dans la solution aqueuse il faut ajouter des produits qui diminuent ou annulent cette hydrolyse. Dans ce cas, on peut éliminer l'eau comme solvant.

.../...

Normalement la synthèse du revêtement se fait à la température 500 - 700° C. A plus basse température la vitesse de synthèse du revêtement diminue et l'adhésion du revêtement est mauvaise. Il ne faut pas dépasser la température de transformation du verre qui est la limite supérieure de traitement. Au cours de la dissolution les produits initiaux (les sels métalliques) sont exposés à la solvatation, dans le cas des solutions aqueuses à l'hydratation.

Cela veut dire que les sels utilisés pour la synthèse du revêtement oxydo-métalliques présentent comme règle générale de former des cristallohydrates dans lesquels les ions métalliques sont coordonnés comme dans un complexe.

Le schéma de synthèse peut dans un cas de sel chlorure être schématisé comme suit :

1ère étape :



x = nombre de coordonnance du métal.

2ème étape :

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



3ème étape :

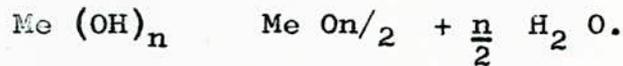
Sous l'action de la température les complexes sont désydratés.



.../...

4ème étape :

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



Pour la réalisation de ce schéma la solution est pulvérisée sur la surface chauffée du verre.

III.4) Propriétés du revêtement :

Les propriétés optiques du verre avec le revêtement, comme le verre même, sont caractérisée par une transmission, une réflexion et une absorption. La transmission des revêtements est déterminée par leur réflexion et absorption. L'absorption pour le revêtement non coloré (conducteurs d'électricité, et réflecteurs de chaleurs) est négligeable. Pour les revêtements colorés est observée une absorption sélective qui dépend de la nature chimique de l'oxyde. On remarque que le revêtement garde toujours les mêmes propriétés optiques (sa coloration) comme le verre coloré en volume. En même temps le traitement superficiel du verre améliore les propriétés chimiques superficielles. La résistance chimique contre l'action de vapeurs d'eau et des conditions atmosphériques est augmentée. Les propriétés mécaniques (la flexion) sont également améliorées.

PARTIE EXPERIMENTALE

-----

Avant d'aborder la partie expérimentale proprement dite, il convient de préciser un certain nombre de précautions qui ont été prises au cours de cette étude ainsi que les difficultés rencontrées.

La nature des produits, le matériel ainsi que la méthode utilisée, sont également à signaler.

1) Produits utilisés

$\text{Co} (\text{CH}_3 \text{COO})_2$	$\text{Mn} (\text{NO}_3)_2$	$\text{Cr} (\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co} (\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe} \text{cl}_2$	$\text{Ag} (\text{NO}_3)$
$\text{Ni} (\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe} \text{cl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn} \text{cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni} (\text{CH}_3 \text{COO})_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni} (\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn} \text{cl}_4$
$\text{Cu} (\text{CH}_3 \text{COO})_2$	$\text{Ni} \text{cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb} \text{cl}_3$
$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$		

2) Solvants utilisés.

Alcool éthylique  
Alcool méthylique  
Eau distillée.

3) Matériel utilisé.

Spectrophotométrie " B E C K M A N " A C T A III  
Four électrique (1000°C)  
Pistolet à peinture  
Plaquettes de verre.

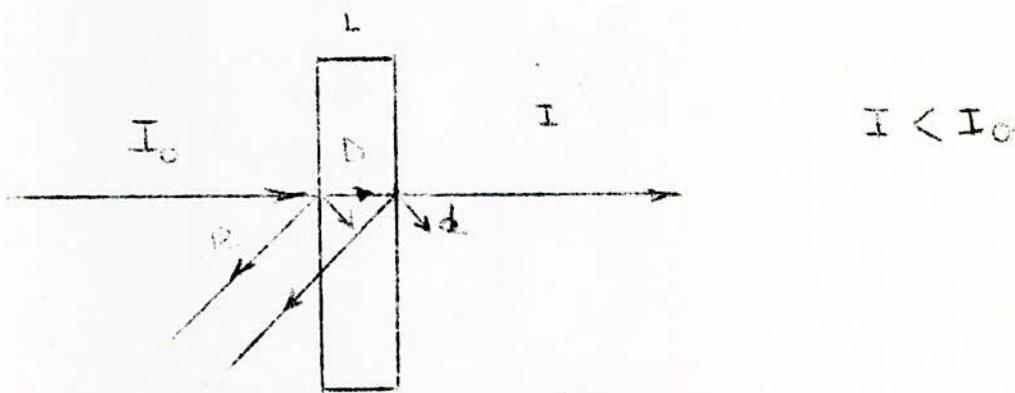
4) Méthode d'examen utilisée

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible.

Chaque essai effectué est soumis au spectrophotomètre (UV) afin de mesurer la transmission de lumière.

Loi de BEER LAMBERT

On sait que d'une façon générale si nous avons un rayon lumineux qui traverse une plaque de verre (lame) l'intensité de ce rayon va diminuer à divers stades de son parcours



$R =$  réflexion  
 $D =$  diffusion  
 $d =$  diffraction  
 $L =$  épaisseur

En effet il se produit des pertes par réflexion et par diffraction au niveau des surfaces air-verre et verre-air puis des pertes par diffusion.

Pour le verre blanc (non revêtu par une couche métallique) on estime les pertes dues à chaque face à 4 %, par conséquent les pertes totales dues à la plaque de verre ne dépassent pas les 8 % cela signifie donc que pour un verre blanc on a une transmission d'au moins 92 %.

La loi de BEER LAMBERT nous permet de dire que pour une épaisseur de plaque de verre donnée, la densité est proportionnelle à la concentration des centres d'absorption.

d'où

$$D = E.C.L.$$

avec C = Concentration des centres d'absorption.

E = Coefficient d'absorption.

L = Epaisseur de la plaque de verre.

On définit également la transmission de lumière comme étant le rapport de la lumière transmise à celui de la lumière incidente d'où

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

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

$$D = E C L = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

avec

$$I = I_0 10^{-E C L}$$

5) Difficultés rencontrées au niveau de la préparation des solutions.

L'utilisation d'acide au cours de certains essais s'explique par le fait que certains sels métalliques sont très peu solubles dans le solvant utilisé (eau-alcool), aussi pour améliorer la dilution de ces sels d'addition d'acide chlorhydrique est nécessaire.

Certains oxydes donnent en présence d'eau et d'alcool une solution pâteuse, c'est le cas du  $SbCl_3$  qui en présence d'alcool éthylique et d'eau donne une solution pâteuse blanche.

Au cours de cette étude on a constaté que le chlorure d'étain ( $SnCl_2$ ) ne se dissout qu'en présence d'un mélange équimoléculaire d'alcool éthylique et d'alcool méthylique.

6) Précautions à prendre au niveau de la plaque de verre.

Avant chaque utilisation il convient de laver la plaque de verre avec de l'alcool éthylique dans un premier temps puis avec une solution saturée de bicromate de potassium dans de l'acide sulfurique (équimolaire).

Après avoir subi un autre lavage avec de l'eau distillée, la plaque de verre est ensuite séchée dans une étuve avant d'être utilisée.

La solution de bicromate permet un dégraissage de la plaque de verre et l'élimination éventuelle de soufre.

Les plaques de verre utilisées ont les dimensions suivantes :

Largeur	35mm
Longueur	50mm
Épaisseur	3mm.

Durant chaque série d'essais, il convient de travailler avec des plaques de verre ayant la même épaisseur et la même nature.

## I) Recherche du revêtement par des oxydes métalliques.

### I.1) But

Le but de ce travail est de rechercher parmi un certain nombre de sels métalliques dont nous disposons, quels sont ceux qui, lors de leur revêtement sur le verre, donnent des résultats satisfaisants.

### I.2) Mode opératoire.

On prépare une solution d'une certaine concentration d'un des sels métalliques dans un mélange équimolaire d'eau distillée et d'alcool éthylique. On chauffe ensuite la plaque de verre sur laquelle va s'effectuer le revêtement jusqu'à 600° C et ce pendant dix minutes environ.

On retire ensuite la plaque de verre du four et, très vite, on l'arrose avec la solution de sel au moyen d'un pistolet à peinture et ce pendant un temps qui sera maintenu constant au cours de tous les essais et qui est de quelques secondes (15 s).

Après refroidissement à l'air libre de la plaque de verre, on peut à l'oeil nu, voir si le revêtement a été réussi, autrement dit si le verre est devenu fumé.

Les différents essais effectués sont regroupés dans le tableau suivant.

.../...

Tableau n° 1

Sels	quantité (gr)	H <sub>2</sub> O (ml)	alcool éthylique (ml)	Observations
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	5	50	50	Bon revêtement
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10	50	50	Très bon revêtement.
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	50	50	Pas de revêtement.
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	50	50	"
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	50	50	"
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	50	50	"
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	50	50	"
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	5	50	50	"
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10	50	50	"
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	5	50	50	léger revêtement
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10	50	50	Bon revêtement

Tableau n° 1 (suite)

Sels	quantiité (g)	H <sub>2</sub> O(ml)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ml)	Observations
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	5	50	50	Problème de dilution
Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	50	50	Pas de résultat
Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	50	50	"
Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	50	50	"
Fe cl <sub>2</sub>	5	50	50	"
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	50	50	"
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	50	50	"
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15	50	50	"
Fe cl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	5	50	50	Bon résultat
Fe cl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	10	50	50	Très bon revêtement
Ni cl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	5	50	50	Pas de résultat
Ni cl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	10	50	50	"

.../...

Tableau n° 1 (suite et fin)

Sels	quantité (gr)	H <sub>2</sub> O (ml)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ml)	Observations
Cr cl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	5	50	50	Pas de résultat
Cr cl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	10	50	50	"
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	5	50	50	"
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	10	50	50	"
Ag NO <sub>3</sub>	5	50	50	"
Ag NO <sub>3</sub>	10	50	50	"

I.3 - Conclusion :

Ainsi donc en conclusion de cette première partie du travail qui consiste en quelque sorte en l'exploration des sels métalliques dont nous disposons, nous pouvons dire que seuls les sels métalliques suivants donnent des résultats satisfaisants lors de leur revêtement sur du verre.

- 1) L'acétate de Cobalt (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) qui donne un revêtement de couleur grise-violette.
- 2) Le chlorure ferrique (Fecl<sub>3</sub>) qui donne un revêtement de couleur jaune-orange.
- 3) Le nitrate de Cuivre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) donnant un revêtement rouge-marron.

C'est donc avec ces 3 sels que nous allons travailler pour l'étude proprement dite du revêtement.

## II - Recherche du revêtement par un mélange d'oxydes.

Maintenant que l'on sait comment avoir un revêtement à partir d'un seul oxyde il est intéressant de connaître s'il existe des combinaisons d'oxydes-métalliques donnant un revêtement.

Pour cela on a réalisé les essais suivants :  
le mode opératoire demeurant toujours le même

tableau n° 2

Sels	H <sub>2</sub> O (ml)	alcool éthyli- que	H cl (ml)	Observations
Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 5g Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O 10g	50	50	-	pas de bon résultat
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O 10g Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 g	50	50	-	"
Sn cl <sub>4</sub> 5 g Sb cl <sub>3</sub> 5 g	40	50	10	revêtement gris avec reflets
Sn cl <sub>4</sub> 10 g Sb cl <sub>3</sub> 5 g	40	50	10	nuances grises
Sn cl <sub>4</sub> 10 g Sn cl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O 10g	40	50	10	revêtement brillant non coloré.
Sn cl <sub>4</sub> 10g Sn cl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O 5g	40	50	10	revêtement brillant non coloré.
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 5g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 5g	50	50	-	pas de bon résultat
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 5g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10g	50	50	-	"
Sb cl <sub>3</sub> 5g Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O 20g	50	50	-	nuances rouges
Sb cl <sub>3</sub> 10g Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O 20g	50	50	-	nuances rouges

.../...

On retiendra de ces essais les combinaisons suivantes :

$\text{Sb cl}_3 + \text{Sn cl}_2$             donnant un revêtement gris avec  
reflets.

et  $\text{Sn cl}_2 + \text{Sn cl}_4$         donnant des reflets sans qu'il  
y est coloration.

Cette dernière combinaison est intéressante puisqu'elle permet de donner à un revêtement donné des nuances de couleurs.

En effet si l'on prend une plaque de verre déjà revêtue, par exemple par l'acétate de Cobalt, et qu'on la traite avec une deuxième couche du mélange ( $\text{Sn cl}_2, \text{Sn cl}_4$ ) on voit bien que le revêtement présente des reflets nuancés.

### III) Influence de la nature du solvant.

#### III.1) But :

Il s'agit de voir quelle est l'influence de la nature du solvant sur la qualité du revêtement oxydo-métallique du verre.

#### III.2) Mode opératoire :

Le rôle du solvant est de transporter le métal jusqu'au niveau de la surface de la plaque de verre puis de le déposer après vaporisation.

La propriété du solvant à laquelle on s'intéressera sera donc sa chaleur de vaporisation.

Les solvants utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau n° 3

Solvant	Teb (°C)	$\Delta H_{vap}$ (k Cal / kg)	$d$ g/cm <sup>3</sup>
eau	100	539,1	1
alcool méthylique	64,7	262	0,79
alcool éthylique	78,4	206,4	0,81

Pour voir l'influence de la nature du solvant on procède de la manière suivante :

On pèse 5 g de nitrate de cuivre que l'on fait dissoudre dans 100 ml de différents solvants. On pulvérise ensuite la plaque de verre, chauffée à 600°C, avec chacune des solutions et on observe, après refroidissement de la plaque de verre, la qualité du revêtement obtenu.

Tous les essais effectués sont regroupés les tableaux suivants.

Tableau n° 4

$\text{Cu}(\text{N O}_3)_2$ (gr)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
5	100	-
5	75	25
5	50	50
5	25	75

.../...

Tableau N° 5

$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2$ (gr)	$\text{CH}_3\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
5	100	-
5	75	25
5	50	50
5	25	75

Tableau N° 6

$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2$ (gr)	$\text{CH}_3\text{OH}$ (ml)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)
5	75	25
5	50	50
5	25	75

III.3) Résultats

Après avoir effectué tous les essais, on constate que plus la chaleur de vaporisation du solvant est grande plus la vitesse d'évaporation est faible et plus le revêtement est forcé.

.../...

Ceci peut aisément s'expliquer comme suit : à faible vitesse d'évaporation le solvant a le temps de déposer relativement une grande quantité de métal sur la surface de la plaque de verre, ce qui se traduit par une coloration foncée du revêtement. Contrairement, lorsque la vitesse d'évaporation est grande on a des pertes de produit car le solvant n'arrive pas à transporter toute la quantité de métal jusqu'au niveau de la surface de la plaque de verre, d'où le revêtement sera moins foncé.

La mesure, pour chaque essai effectué, de la transmission dans l'U V visible grâce au spectrophotomètre nous permet de confirmer la coloration foncée puisque l'on constate, d'après les courbes enregistrées, que la transmission diminue quand la chaleur de vaporisation augmente (figure n° 5).

Enfin il convient de signaler qu'il existe expérimentalement une valeur limite de chaleur de vaporisation au delà de laquelle le revêtement n'est plus intéressant car la plaque de verre se casse.

En effet on constate qu'à partir du mélange 75 % eau - 25 % alcool, la plaque de verre se casse par choc thermique.

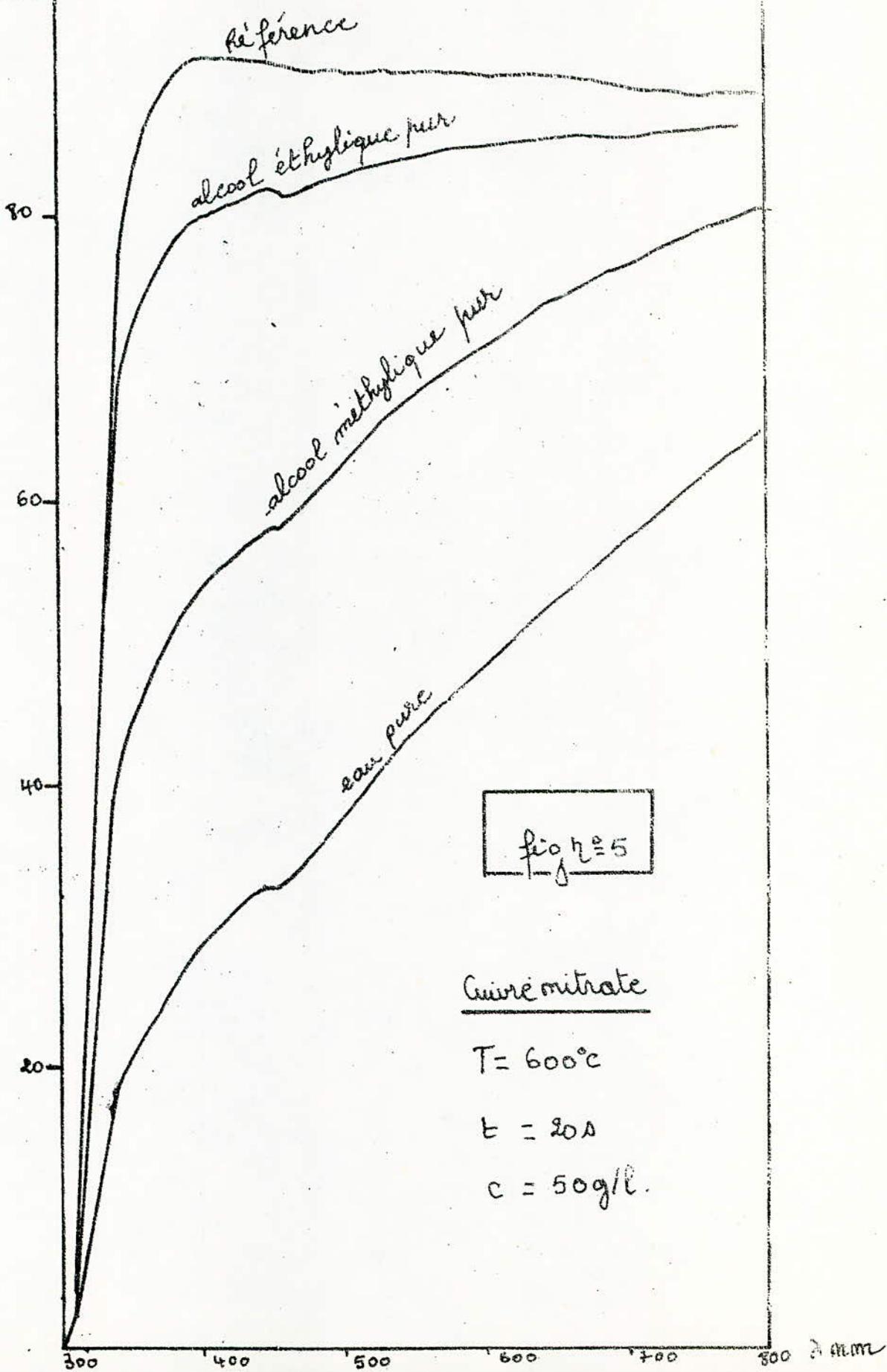
#### III.4) Calculs

Pour pouvoir tracer le graphe qui nous permet de voir comment varie la transmission en fonction de la chaleur de vaporisation du solvant, on procède de la façon suivante :

.../...

100

$\frac{\%T}{10}$



On sait que la bande caractéristique d'absorption du cuivre est à 450  $\mu\text{m}$ , à partir de cette valeur de longueur d'onde on mène une perpendiculaire.

L'intersection de cette perpendiculaire avec les différentes courbes enregistrées nous donne les différentes valeurs de transmission pour chaque chaleur de vaporisation du solvant. On peut donc ainsi tracer l'allure de la courbe transmission en fonction de la chaleur de vaporisation (figure n° 6).

### III.5) Conclusions :

Il convient de retenir, en conclusion, que quand la chaleur de vaporisation du solvant augmente, la transmission diminue et qu'il existe une chaleur limite de vaporisation au delà de laquelle le revêtement n'est plus intéressant car la plaque de verre se casse.

%T

100

80

60

40

20

$\mu = 2.6$

curve nitrate

$T = 600^\circ\text{C}$

$t = 20\text{A}$

$C = 50\text{g/l}$

100

200

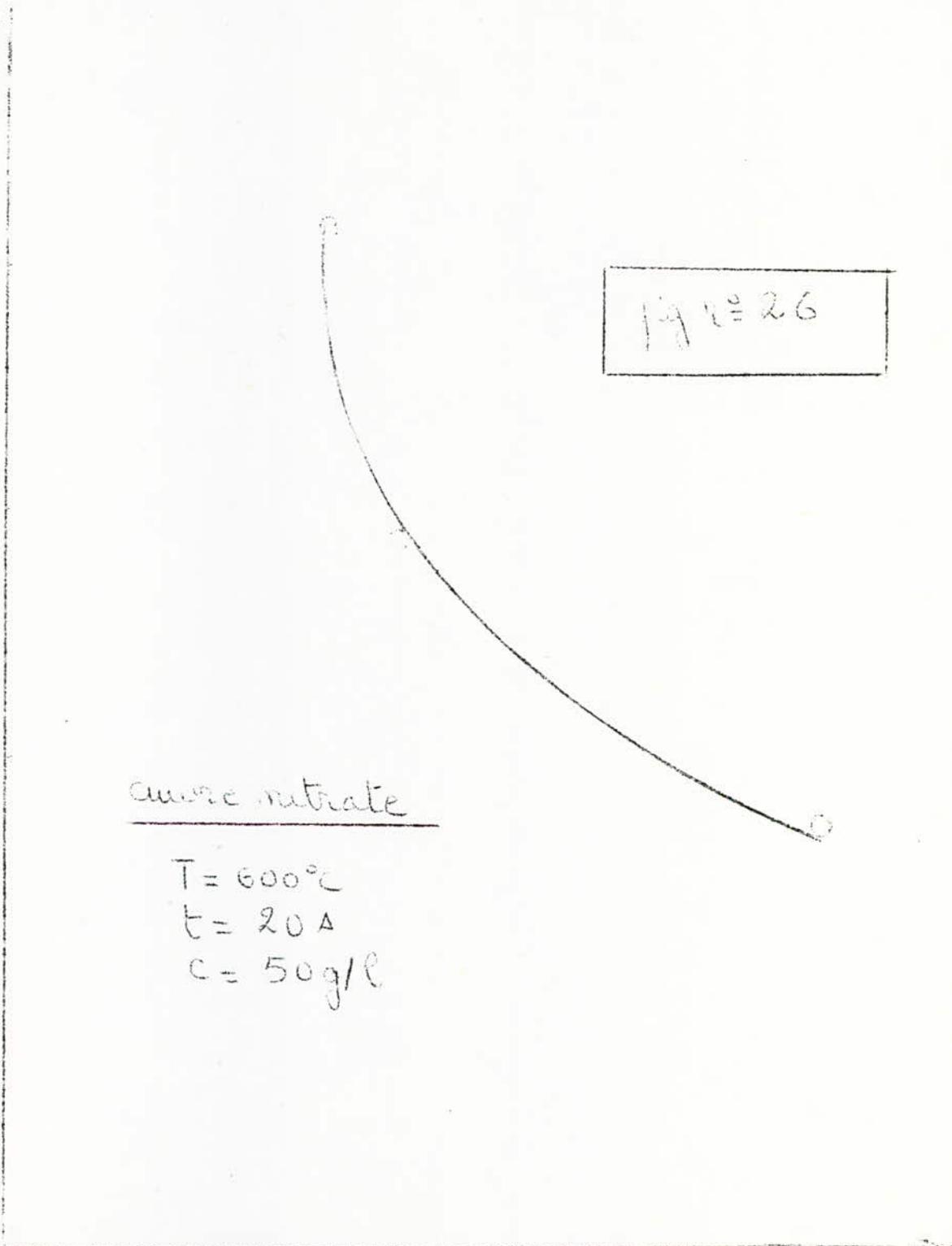
300

400

500

600

$\Delta H (\text{kcal/kg})$



#### IV) Influence de la Température de traitement

##### IV.1) B u t

Le but de ce travail est de voir l'influence qu'exerce la température de traitement sur les revêtements oxydo-métalliques du verre par le Cobalt acétate, le chlorure ferrique et le nitrate de cuivre.

##### IV.2) Mode opératoire

###### \*Cas du Cobalt acétate.

On pèse 5g de Cobalt acétate que l'on fait dissoudre dans 100 ml d'un mélange équimolaire d'eau distillée et d'alcool éthylique. On pulvérise ensuite la plaque de verre, chauffées à différentes températures, avec la solution de sel métallique et ce pendant un temps de traitement constant bien déterminé (10 s).

###### \*Cas du Fer chlorure

Le mode opératoire dans ce cas est le même que celui du Cobalt acétate sauf que l'on travaille avec une solution contenant 10g de Fer chlorure dans un mélange de 50 ml d'alcool éthylique, 40 ml d'eau et 10 ml d'acide Chlorhydrique dont le rôle est d'éviter l'hydrolyse du Fer chlorure.

###### \*Cas du Nitrate de Cuivre

Dans ce cas le mode opératoire est le même que celui du Cobalt acétate sauf que l'on travaille avec une solution de 10g de Nitrate de cuivre dans un mélange équimolaire d'eau et d'alcool éthylique.

.../...

Tous les essais réalisés afin de voir l'influence de la température sur le revêtement oxydo-métallique du verre sont regroupés dans les différents tableaux suivants :

tableau n° 7

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (gr)	T (°C)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
5	400	50	50
5	500	50	50
5	600	50	50

tableau n° 8

$\text{Fe cl}_3$ (gr)	T (°C)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	Hcl (ml)
10	400	50	40	10
10	500	50	40	10
10	600	50	40	10

.../...

tableau n° 9

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (gr)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
10	400	50	50
10	500	50	50
10	600	50	50

#### IV.3) Résultats

Expérimentalement on constate que quand la température de traitement augmente, le revêtement devient de plus en plus clair avec une structure de plus en plus fine. Ceci est confirmé par l'enregistrement des courbes de transmission dans l'UV visible, grâce au spectrophotomètre (figures n°s 7, 8 et 9).

En effet on constate que la transmission augmente avec la température de traitement.

#### IV.4) Calculs

A partir des longueurs d'onde de 450, 460 et 580 nm qui correspondent respectivement aux bandes d'absorption du cuivre, du Cobalt et du Fer, on mène une perpendiculaire. L'intersection de cette perpendiculaire avec les différentes courbes de transmission enregistrées nous donne la valeur de la transmission pour chaque sel métallique et pour chaque valeur de la température. On peut ainsi tracer la courbe de la transmission en fonction de la température pour chaque sel métallique utilisé (fig. n°s 10, 11 et 12).

#### IV.5) Conclusions :

En conclusion, il convient de retenir que quand la température augmente la transmission augmente et la structure du revêtement devient de plus en plus fine.

100  
%

80

60

40

20

300

400

500

600

700

800

$\lambda$  m $\mu$

600°C

500°C

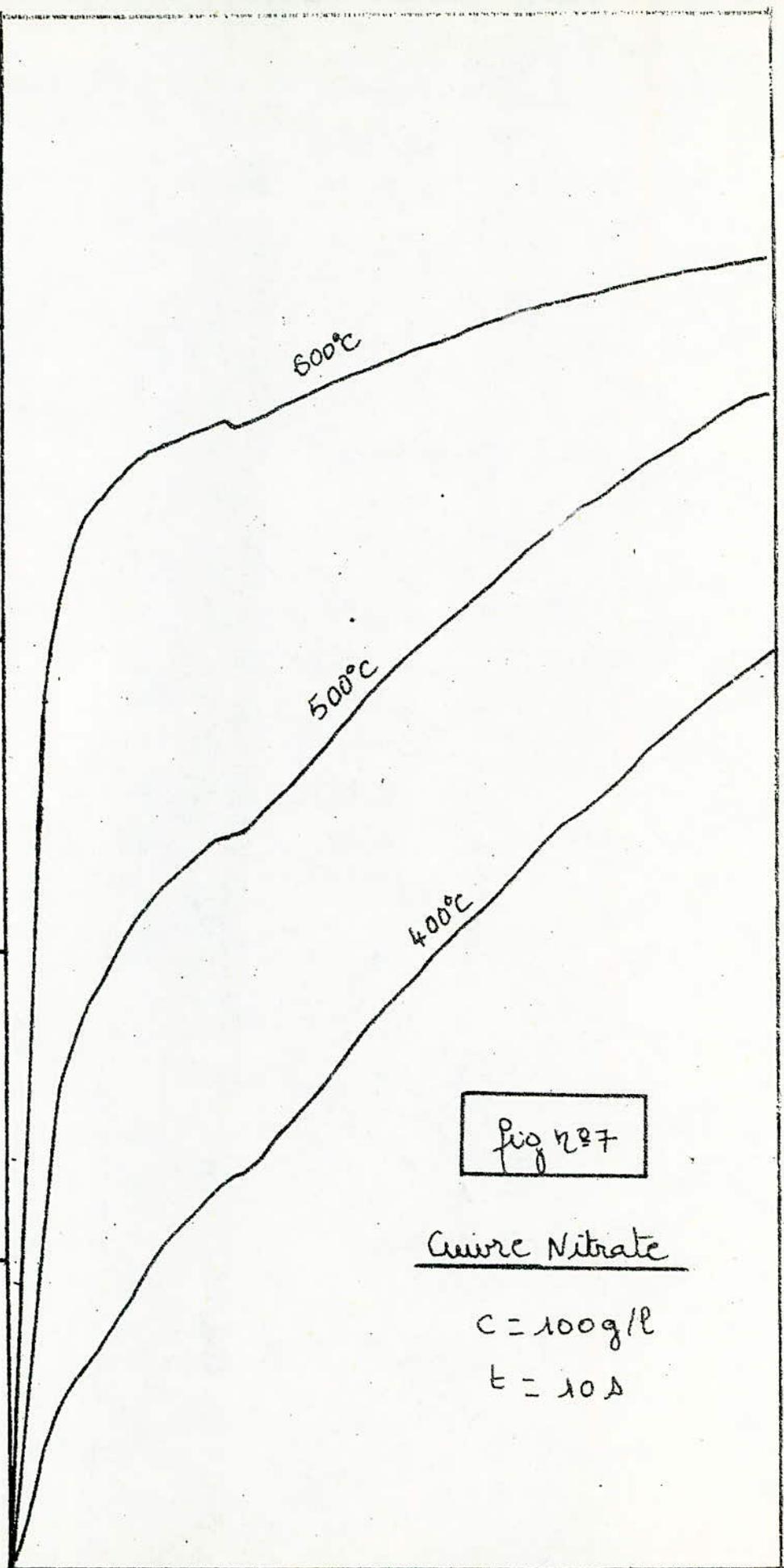
400°C

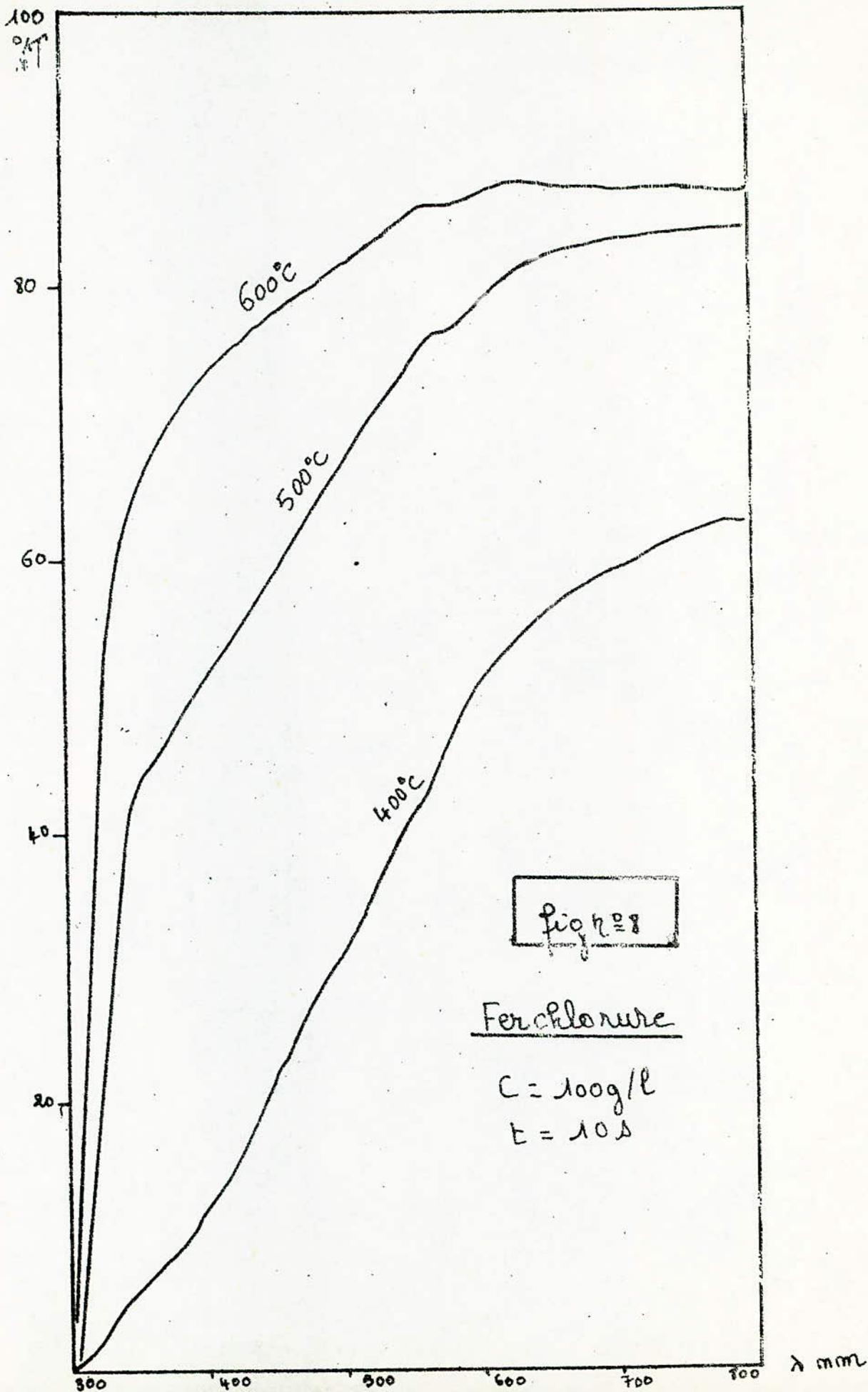
Fig 287

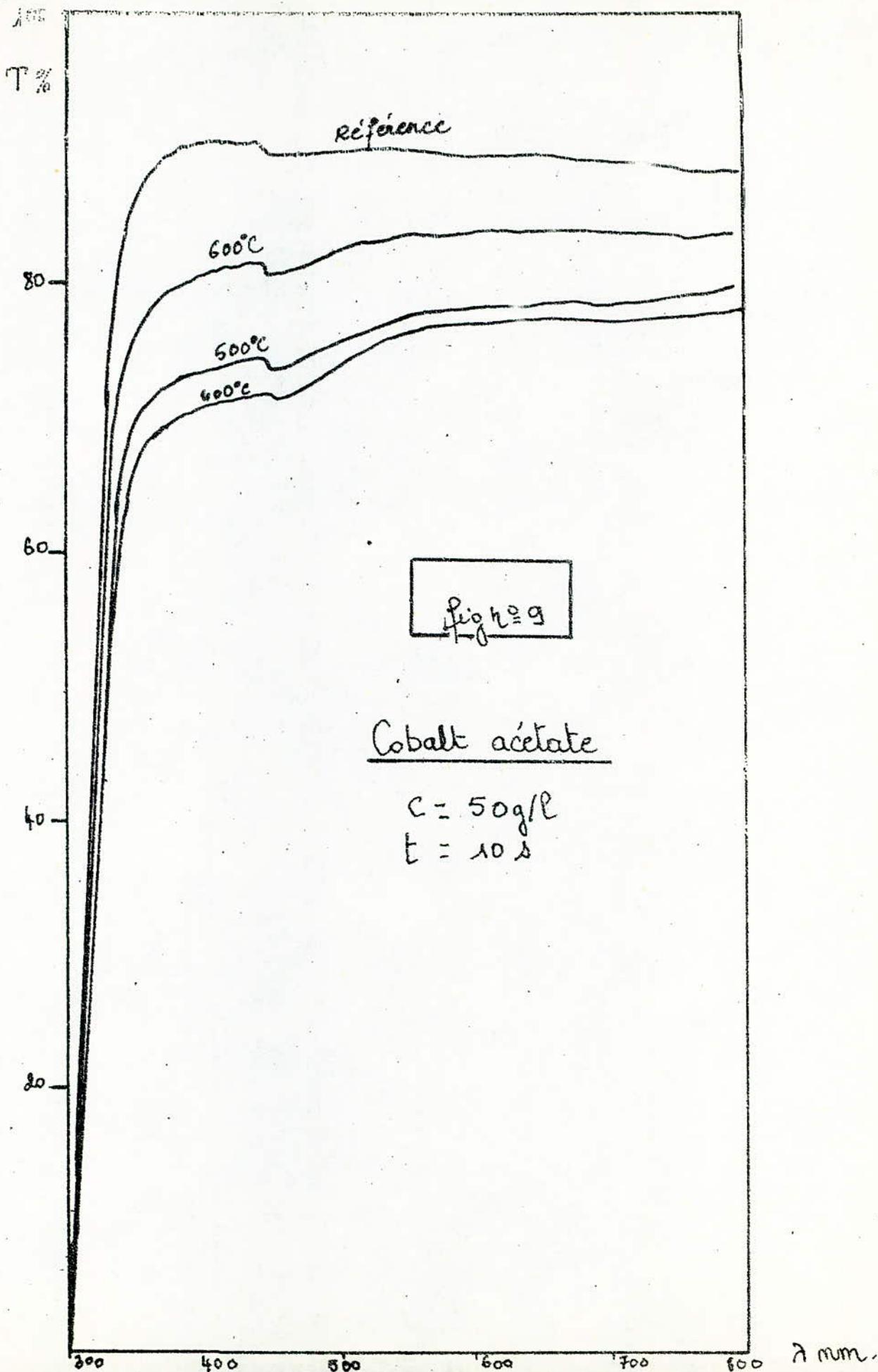
Cuivre Nitrate

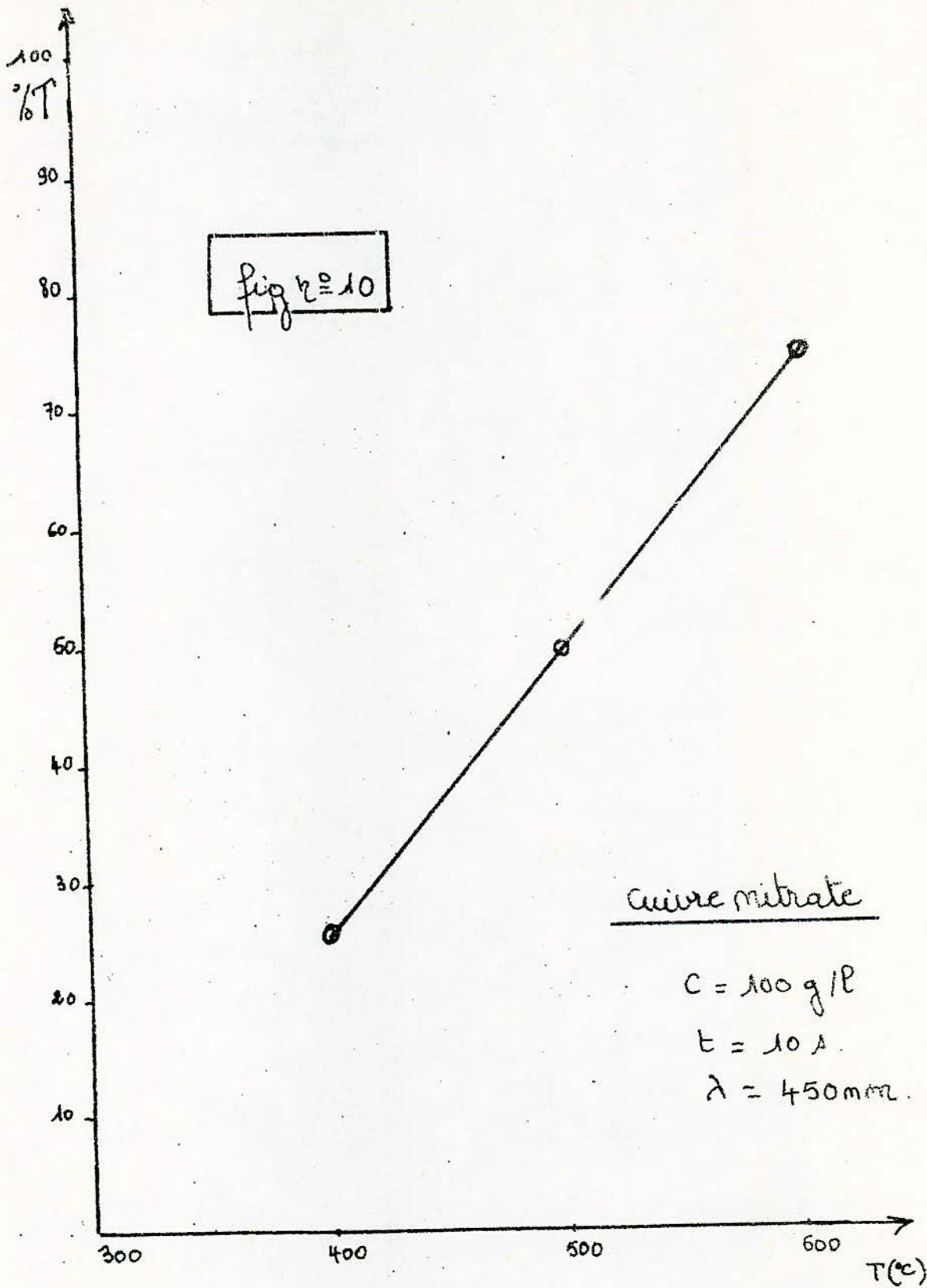
$C = 100 \text{ g/l}$

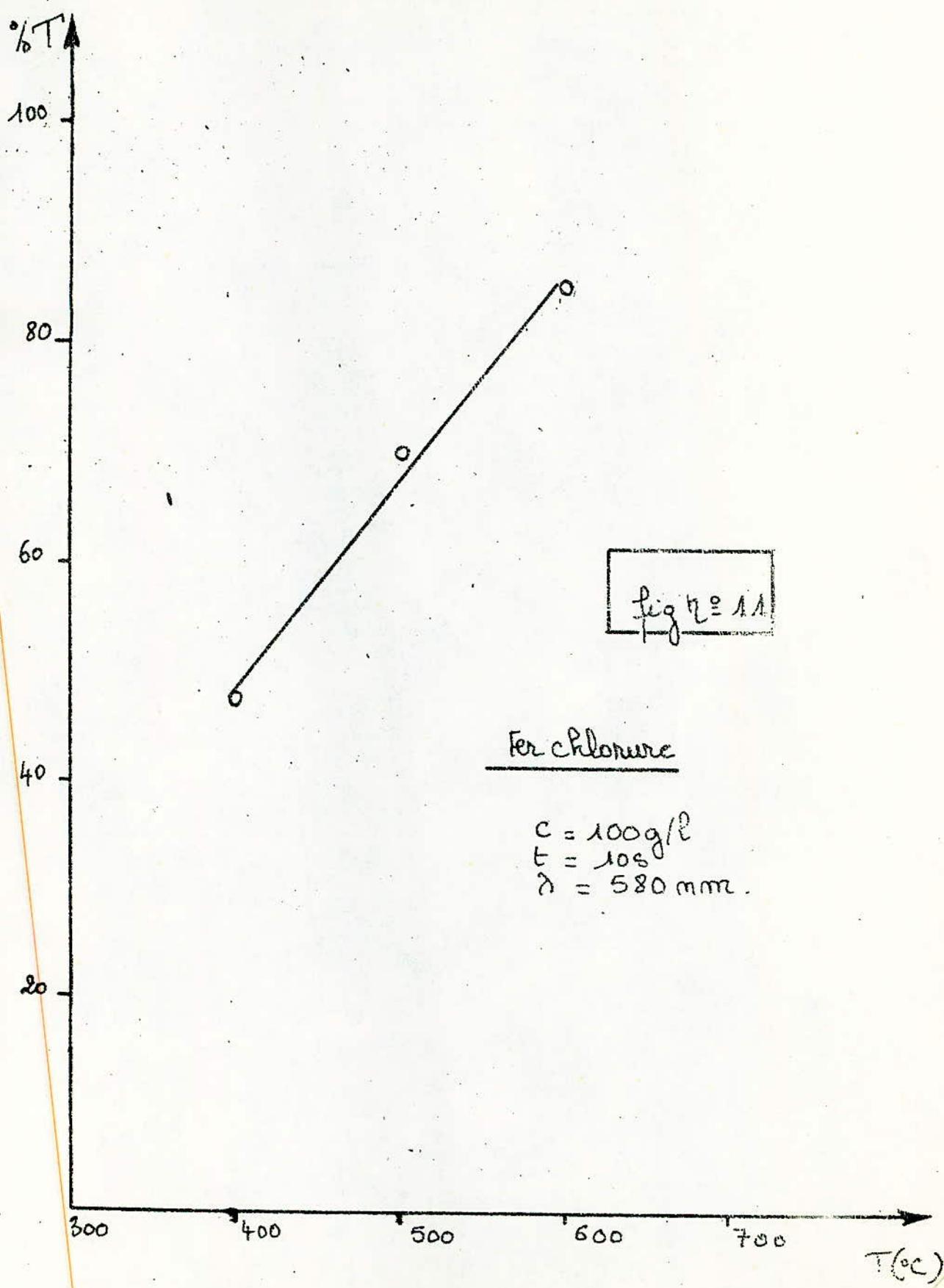
$t = 10 \Delta$

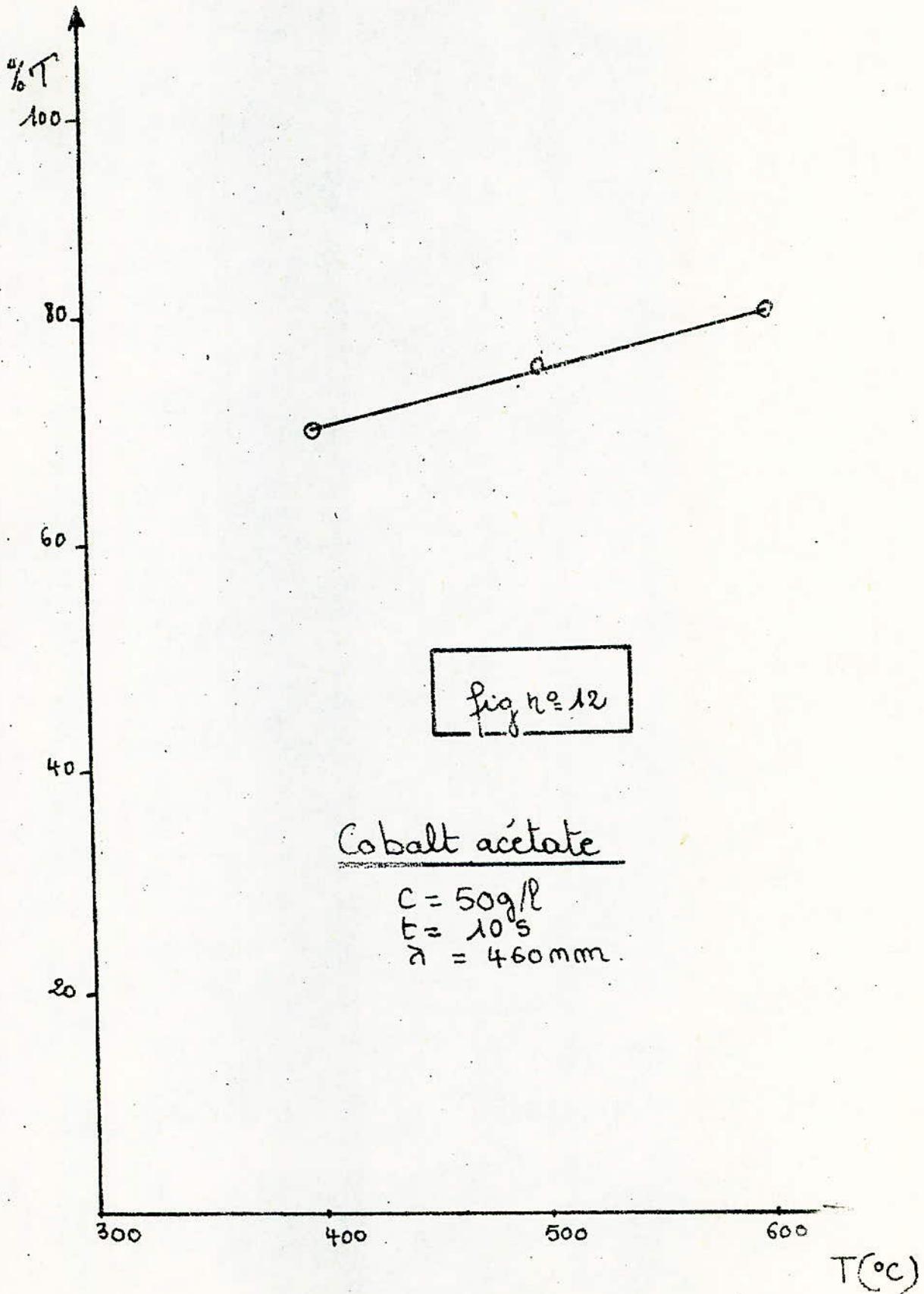












## V) Influence de la Concentration

### V.1) But

Il s'agit de voir l'influence qu'exerce la concentration de la solution avec laquelle se fait la pulvérisation de la plaque de verre, sur le revêtement oxydo-métallique du verre.

### V.2) Mode opératoire

#### - Cobalt acétate

On pèse différentes quantités de Cobalt acétate que l'on fait dissoudre dans 100 ml d'un mélange équimolaire d'eau distillée et d'alcool éthylique. On pulvérise ensuite la plaque de verre, chauffée à 600°C, avec chacune des solutions obtenues pendant un temps bien déterminé, constant au cours de tous les essais (15 s )

#### - Fer chlorure

Le mode opératoire dans ce cas demeure toujours le même sauf que l'on travaille en présence d'acide chlorhydrique pour éviter l'hydrolyse du Fer chlorure.

#### - Nitrate de Cuivre

Le mode opératoire demeure demeure toujours valable que dans le cas du Cobalt acétate.

Tous les essais réalisés nous permettant de voir l'influence de la concentration sur le revêtement oxydo-métallique du verre sont regroupés dans les tableaux suivants.

tableau n° 10

Co (CH <sub>3</sub> (COO) <sub>2</sub> (gr)	C <sub>2</sub> H OH (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)
1,25	50	50
2,5	50	50
5	50	50
7,5	50	50
10	50	50

tableau n° 11

Fe cl <sub>3</sub> (gr)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	H Cl (ml)
2,5	50	40	10
5	50	40	10
10	50	40	10
15	50	40	10
20	50	40	10

.../...

Tableau n° 12

$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2$ (gr)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
2,5	50	50
5	50	50
10	50	50
15	50	50
20	50	50

### V.3) Résultats

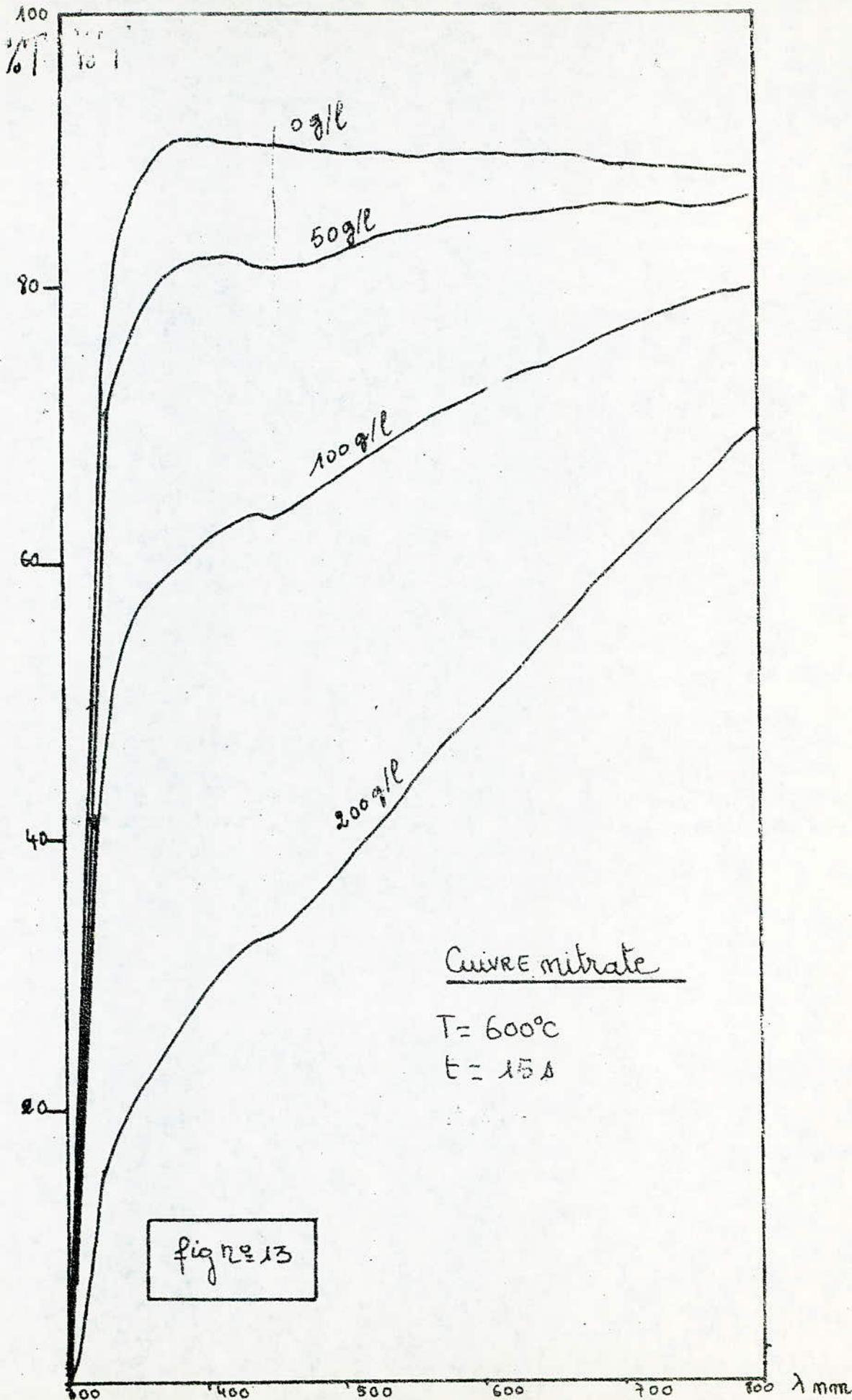
Expérimentalement on constate que le revêtement devient de plus en plus foncé quand la concentration augmente. Ceci est du reste confirmé par l'enregistrement des courbes de transmission dans l'UV visible (fig. n°s 13,14,15).

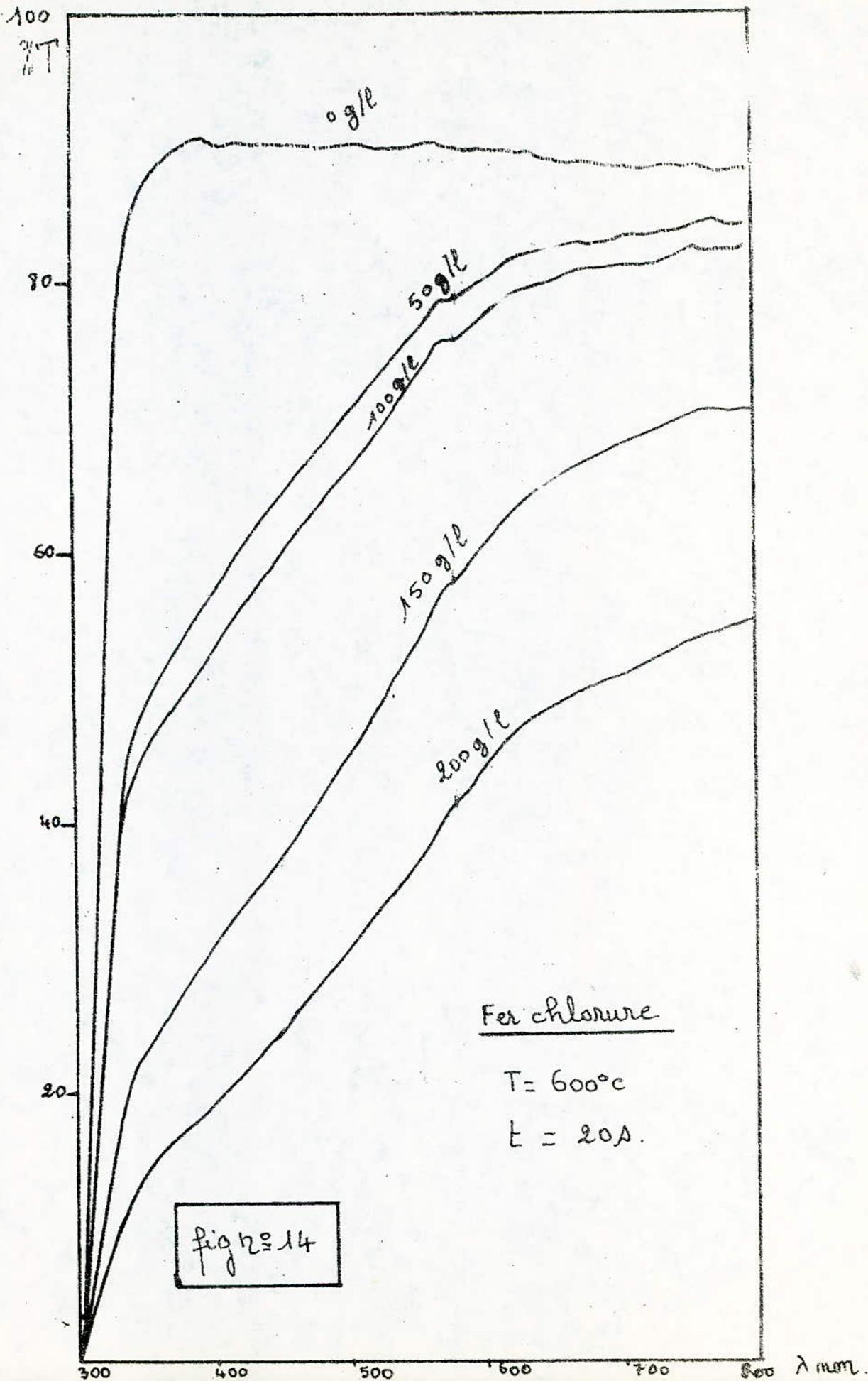
En effet, on constate que la transmission diminue quand la concentration augmente.

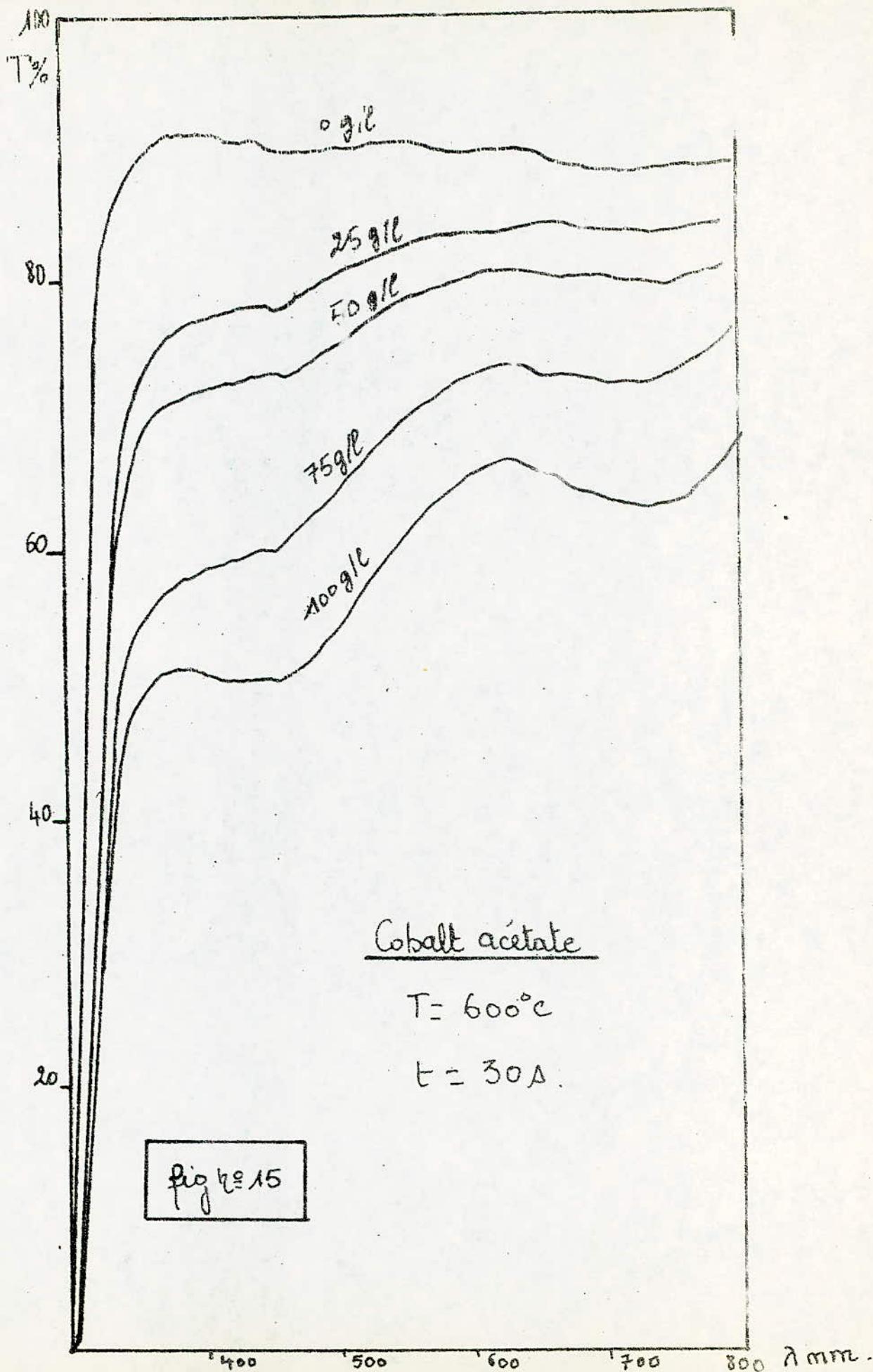
### V.4) Calculs

A partir des longueurs d'onde 450, 580 et 780 nm, qui correspondent aux bandes d'absorption respectivement du Cuivre, du Fer et du Cobalt, on mène une perpendiculaire. L'intersection de cette perpendiculaire avec les différentes courbes enregistrées nous donne les différentes valeurs de la transmission pour les différentes concentrations et pour chacun des produits.

.../...







Ainsi nous pouvons, pour chaque produit, tracer l'allure de la courbe représentant la transmission en fonction de la Concentration (fig. n°s 16, 17, 18). Connaissant la valeur de la transmission pour chaque Concentration, nous pouvons également, d'après la loi de Beer-Lambert, calculer la densité optique pour chaque concentration et ce en appliquant la relation suivante :

$$D = \log \frac{1}{T}$$

où T = % de transmission.

D = densité optique.

Les résultats obtenus pour les différents produits sont regroupés dans les tableaux suivants :

Cobalt acétate

Tableau n° 16

% T	90	84	80	75	65
D	0,05	0,08	0,10	0,12	0,19
c(g/l)	0	25	50	75	100

.../...

Fig 16

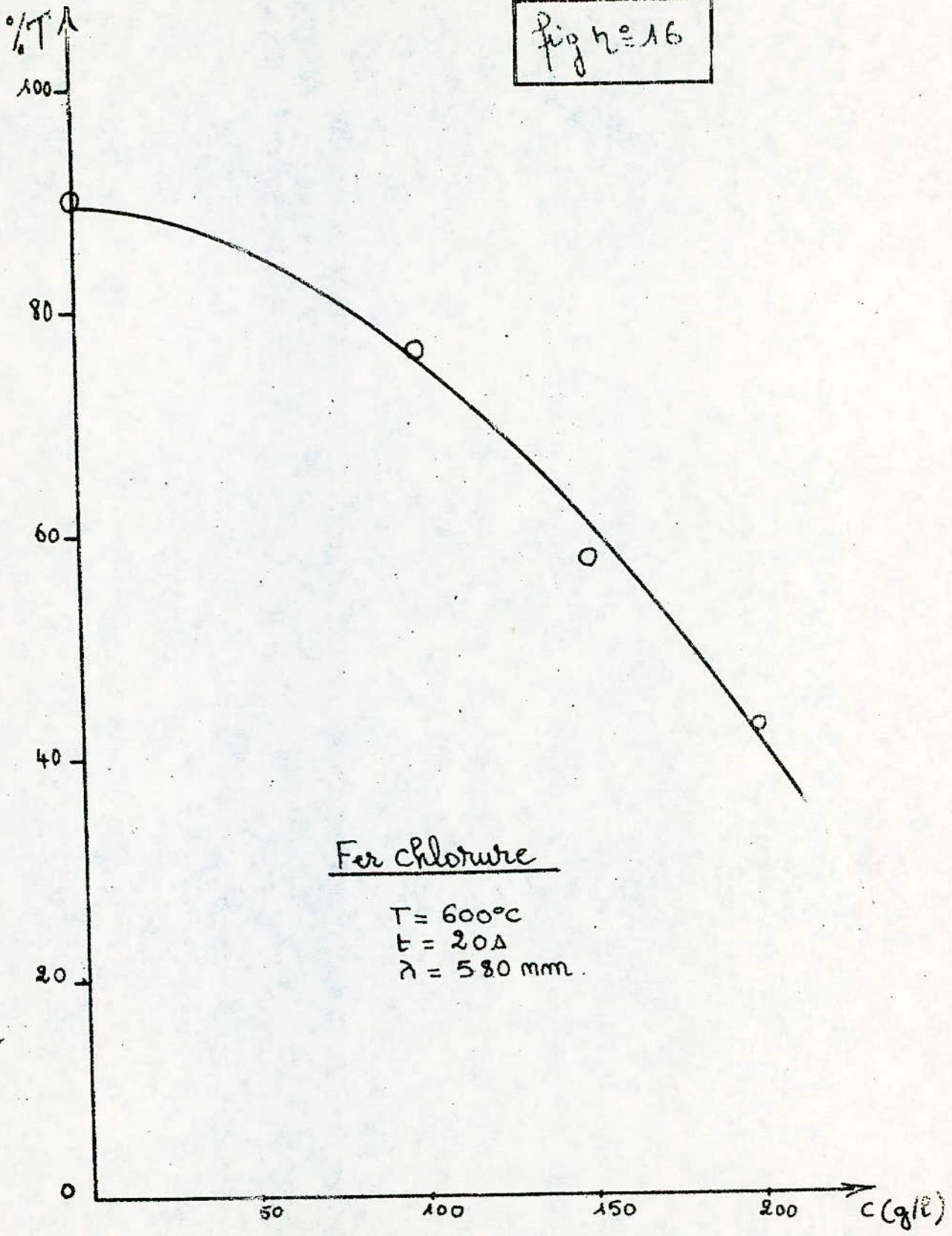


fig 17

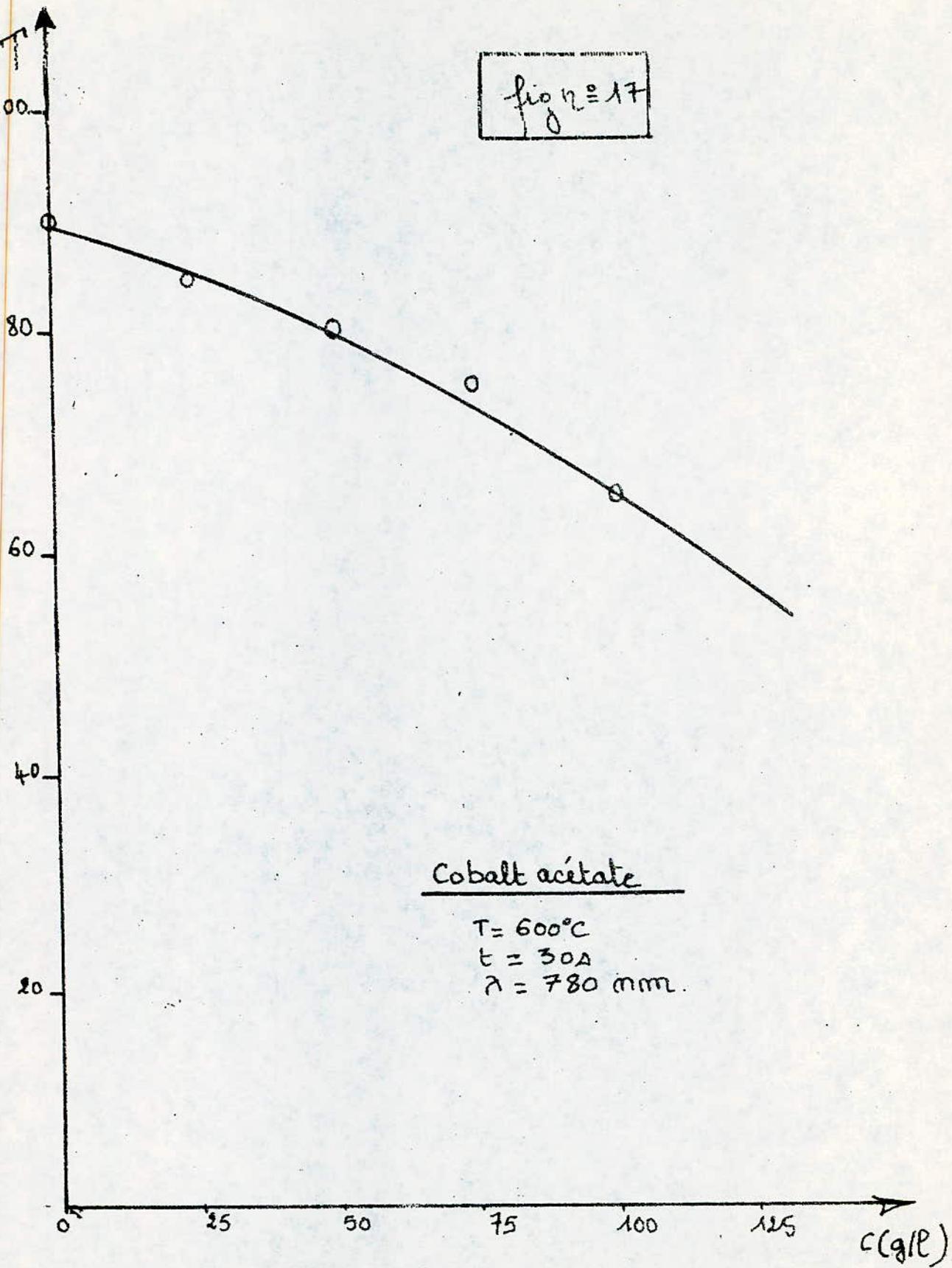
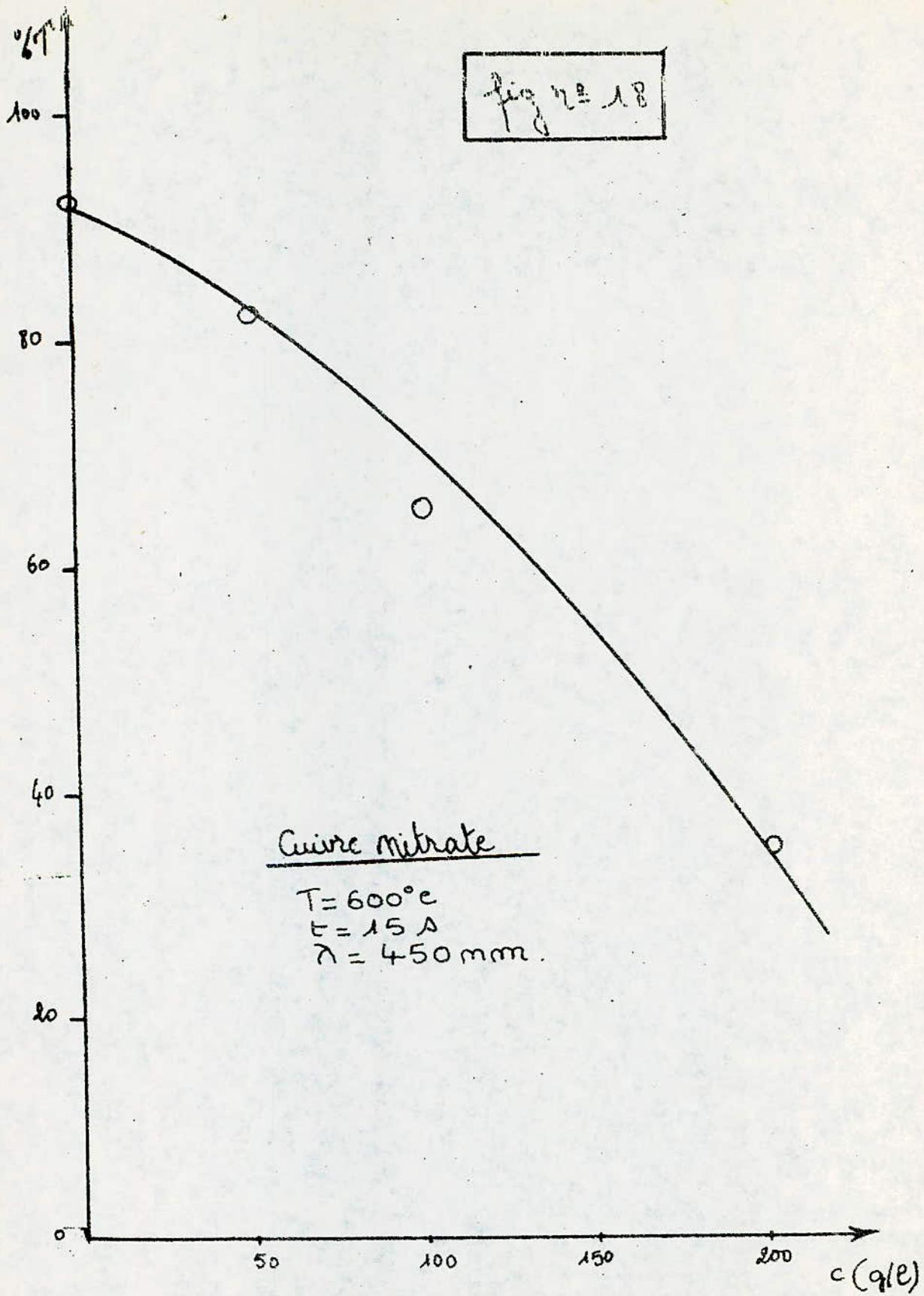


fig n° 18



- Nitrate de Cuivre

tableau n° 17

% T	92	83	65	53	34
D	0,04	0,08	0,19	0,28	0,47
C (g/l)	0	50	100	150	200

- Fer chlorure

tableau n° 18

% T	90	79	76	58	43
D	0,05	0,10	0,12	0,24	0,37
C (g/l)	0	50	100	150	200

D'après la loi de Beer-Lambert  $D = ECL = KC$  avec  
 $K = E.L =$  constante.

La courbe représentant la densité optique en fonction de la Concentration sera donc théoriquement une droite de pente K.

On constate que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée, expérimentalement, que pour les faibles valeurs de la concentration et ce pour les trois sels métalliques considérés (fig. n°s 19, 20, 21). Pour les grandes Concentrations (supérieures à 100g/l) on a un écart par rapport à la loi.

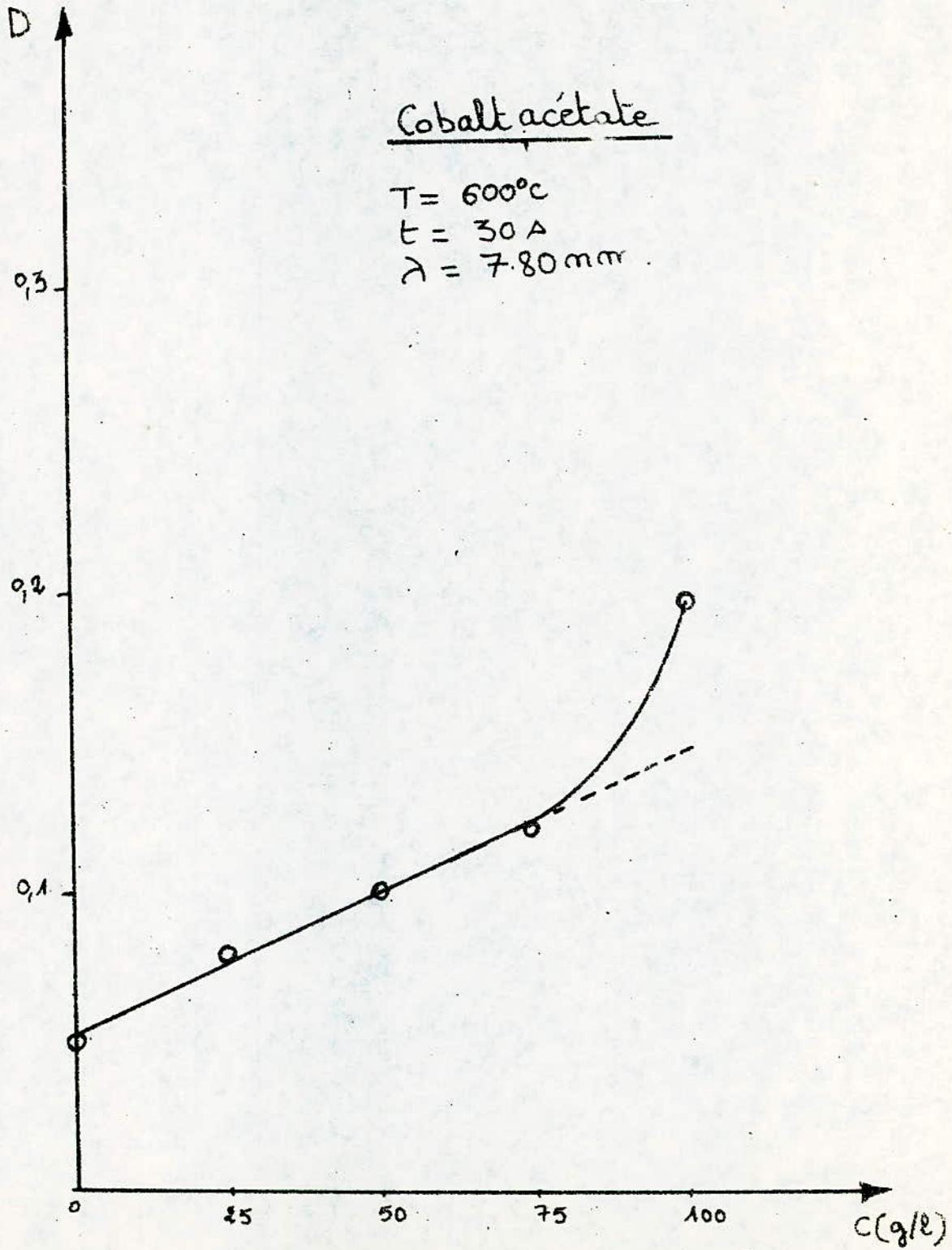
V.5) - Conclusions

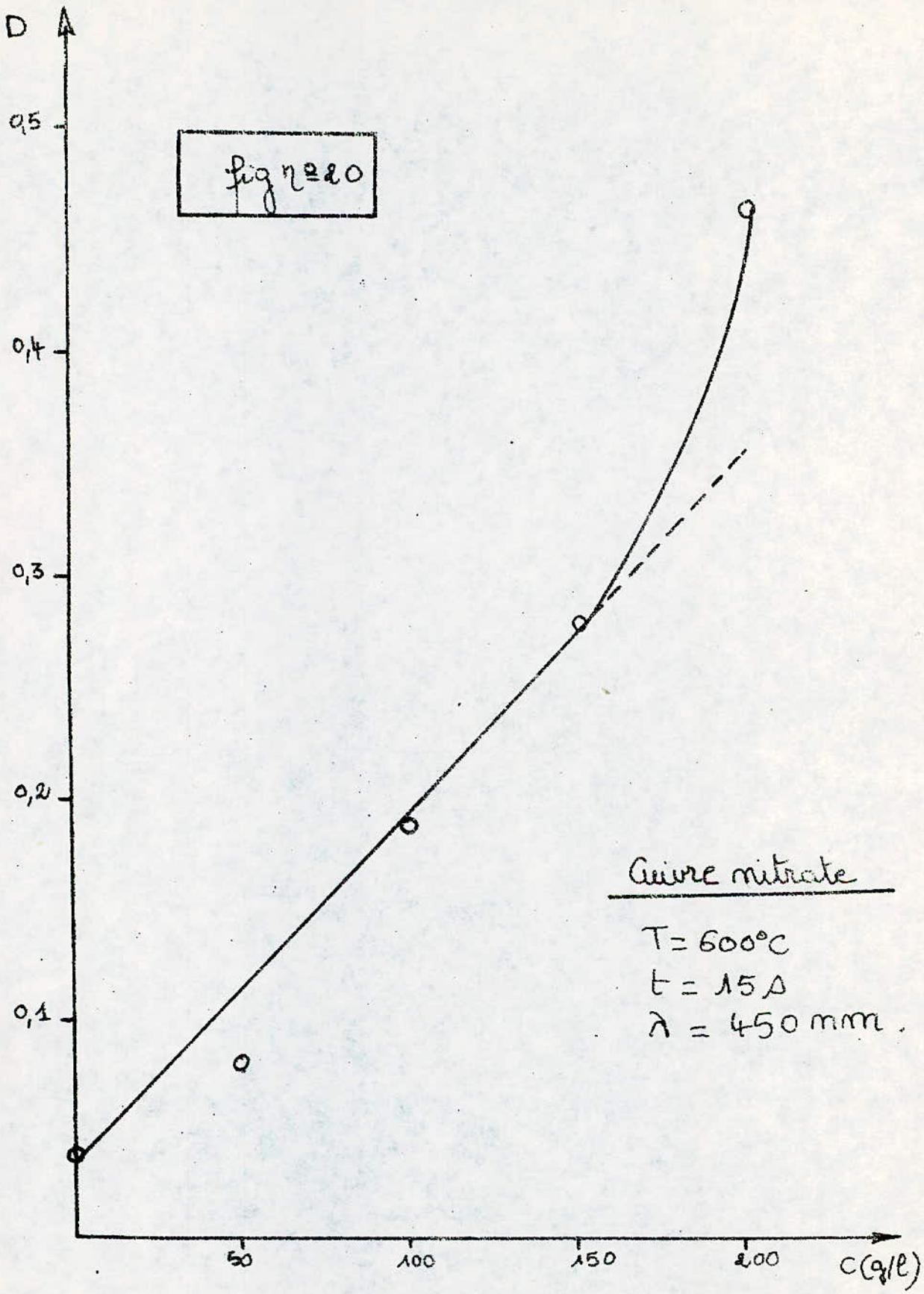
En conclusion nous pouvons dire que la transmission diminue quand la Concentration augmente et que la densité optique est proportionnelle à la Concentration pour les faibles valeurs de celle-ci.

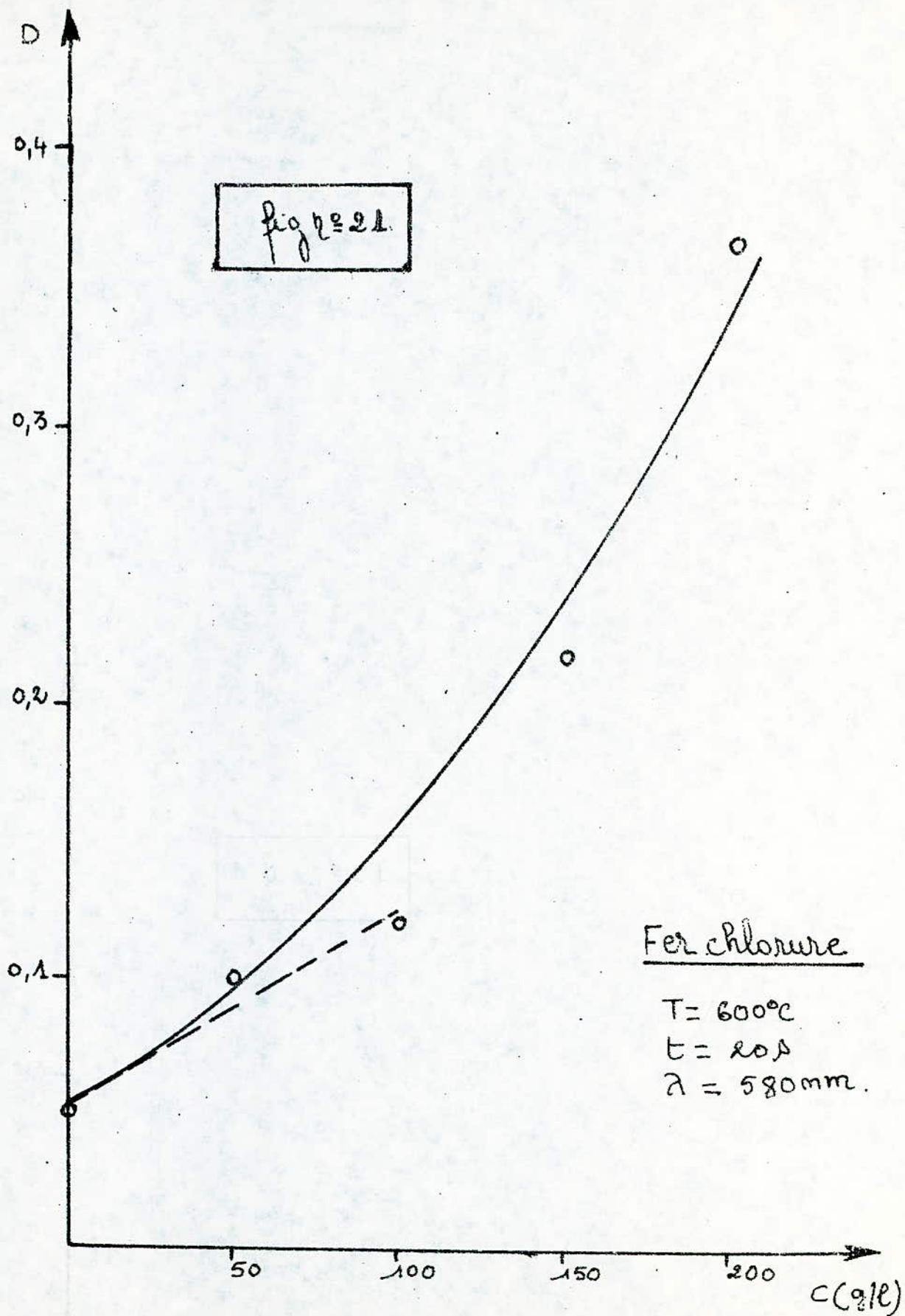
fig. n° 13

Cobalt acétate

$T = 600^{\circ}\text{C}$   
 $t = 30 \text{ A}$   
 $\lambda = 7.80 \text{ mm}$







## VI) Influence du temps de traitement.

### VI.1) But

Le but de ce travail est de voir l'influence du temps de traitement sur les revêtements oxydo-métalliques du verre par le Cobalt acétate, le chlorure ferrique et le nitrate de cuivre.

### VI.2) Mode opératoire

#### - Cas du Cobalt acétate

Pour voir l'influence du temps de traitement sur le revêtement du verre par l'acétate de Cobalt, on procède de la manière suivante :

on pèse 5 g de Cobalt acétate que l'on fait dissoudre dans 100 ml d'un mélange équimolaire d'eau distillé et d'alcool. On pulvérise ensuite la plaque de verre, chauffée à 600° C, avec la solution de sel métallique obtenue et ce à différents temps de traitement.

Après refroidissement, à l'air libre, de la plaque de verre on observe à l'oeil nu la nature du revêtement obtenu à chaque fois.

Tous les essais nous permettant de voir l'influence du temps de traitement sur le revêtement du verre par le Cobalt acétate sont regroupés dans le tableau suivant.

tableau n° 19

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (gr)	t(s)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
2,5	5	50	50
2,5	10	50	50
2,5	15	50	50
2,5	30	50	50
2,5	60	50	50
5	5	50	50
5	10	50	50
5	15	50	50
5	30	50	50
5	60	50	50

.../...

- Cas du Fer chlorure :

Tous les essais qui ont été réalisés dans ce cas en présence d'un mélange équimolaire d'alcools éthylique et méthylique sont regroupés dans le tableau suivant.

tableau n° 20

FeCl <sub>3</sub> (gr)	t (s)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ml)	CH <sub>3</sub> OH (ml)
5	5	50	50
5	10	50	50
5	15	50	50
5	20	50	50
5	30	50	50
5	60	50	50
10	5	50	50
10	10	50	50
10	15	50	50
10	20	50	50
10	30	50	50
10	60	50	50

- Cas du nitrate de cuivre :

Dans ce cas le mode opératoire reste identique à celui du cobalt acétate. Les essais effectués sont regroupés dans le tableau suivant.

tableau n° 21

$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ (gr)	t (s)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
5	5	50	50
5	10	50	50
5	15	50	50
5	20	50	50
5	30	50	50
5	60	50	50
10	5	50	50
10	10	50	50
10	15	50	50
10	20	50	50
10	30	50	50

### VI.3) Résultats

Expérimentalement on constate que le revêtement devient de plus en plus foncé au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. L'enregistrement des courbes de transmission dans l'UV visible (figures n°s 22, 23, 24) nous permet de confirmer cela puisqu'on constate que le pourcentage de transmission diminue quand le temps de traitement augmente.

Enfin il est à remarquer que lorsque le temps de traitement est relativement grand on obtient des miroirs noirs.

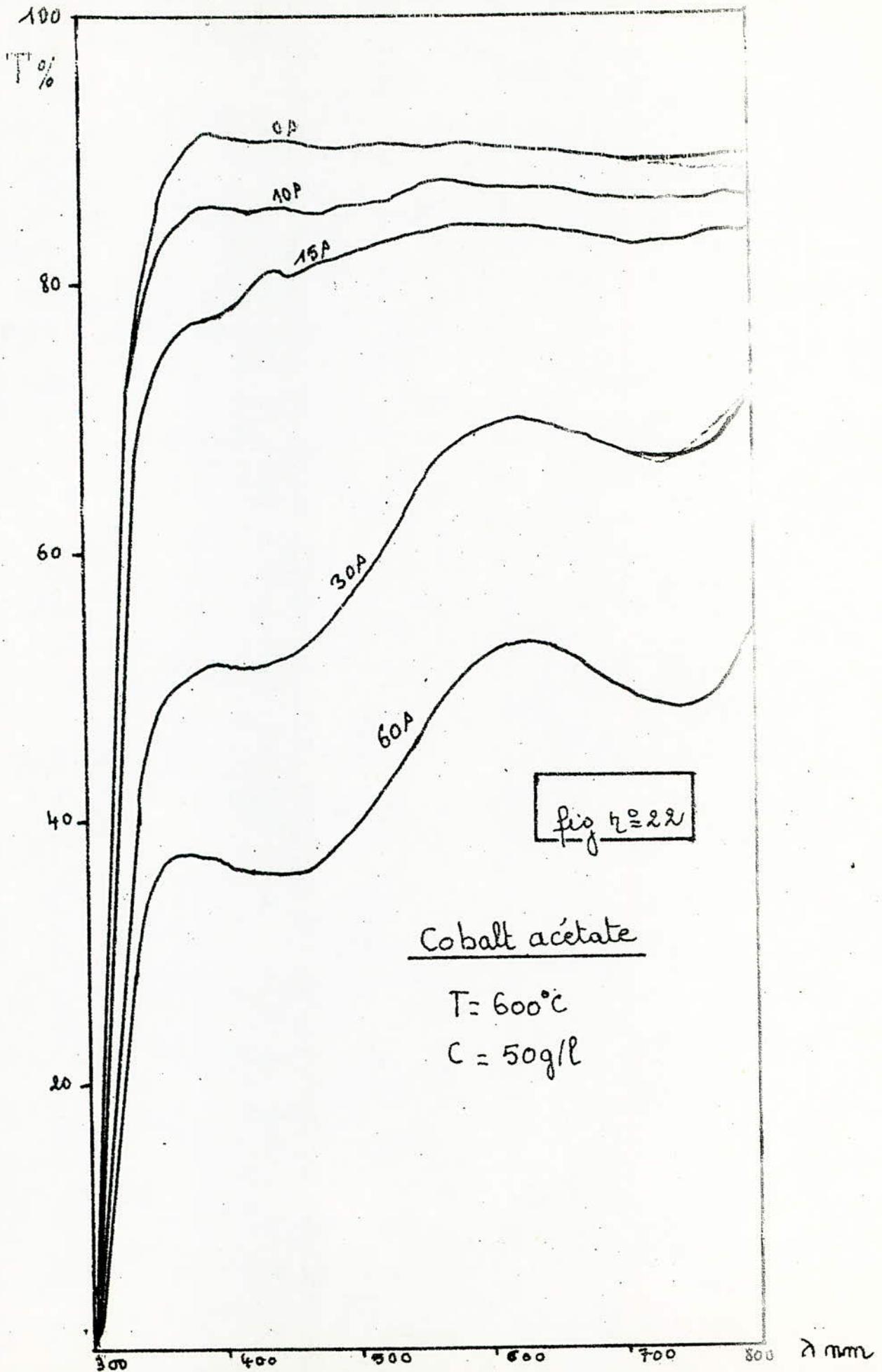
### VI.4) Calculs

A partir des valeurs de longueurs d'onde 450, 580 et 780 nm qui correspondent respectivement aux bandes d'absorption du Cuivre, du Fer et du Cobalt, on mène une perpendiculaire. L'intersection de cette perpendiculaire avec les différentes courbes de transmission nous donne les différents temps de traitement et pour chaque sel métallique utilisé. On peut ainsi tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pourcentage de transmission en fonction du temps de traitement (figures n°s 25, 26, 27) pour chaque produit.

### VI.5) Conclusion :

En résumé de tout ce travail, nous retiendrons que le pourcentage de transmission diminue quand le temps de traitement augmente et que pour un temps de traitement élevé on a des miroirs noirs.

.../...



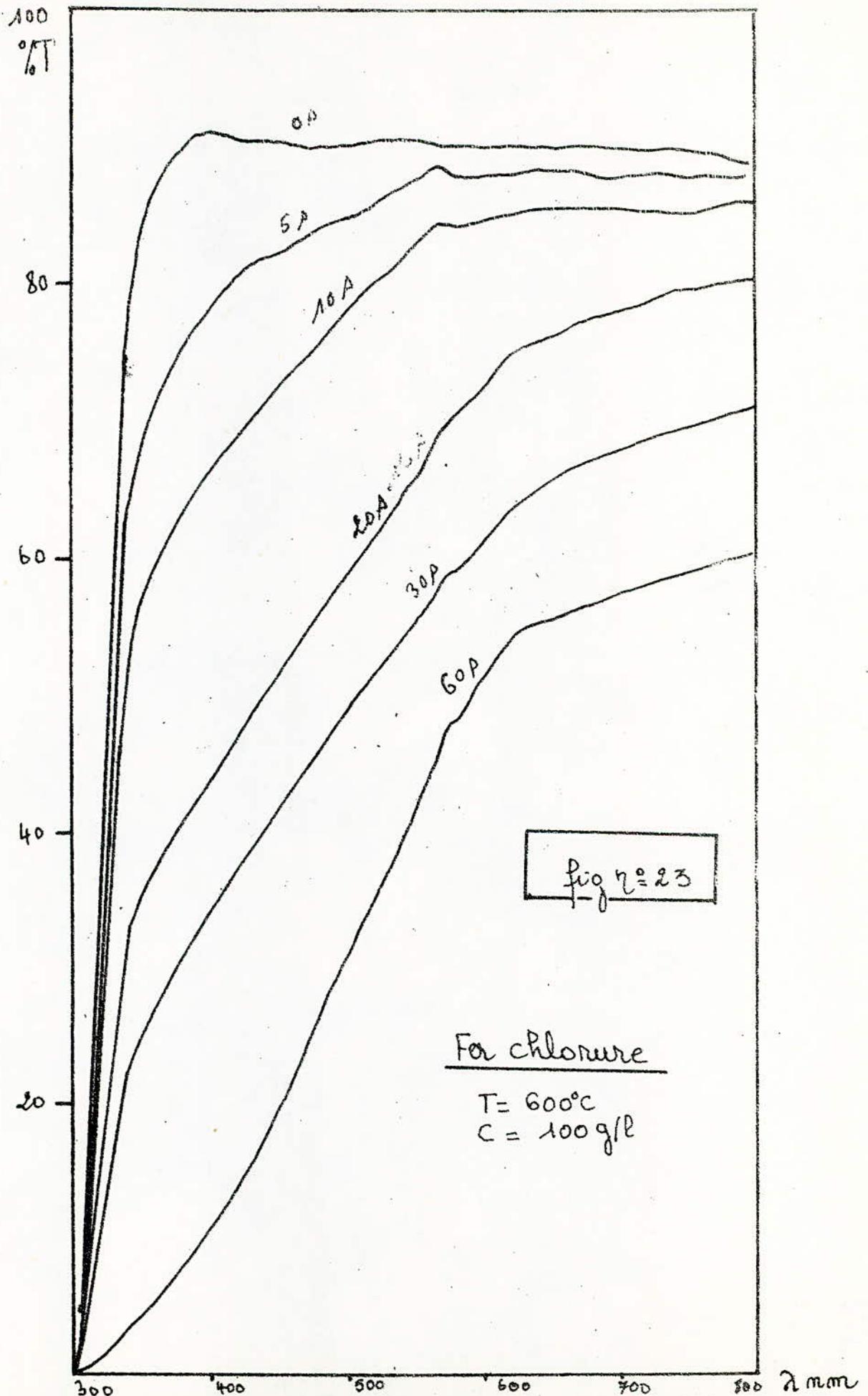
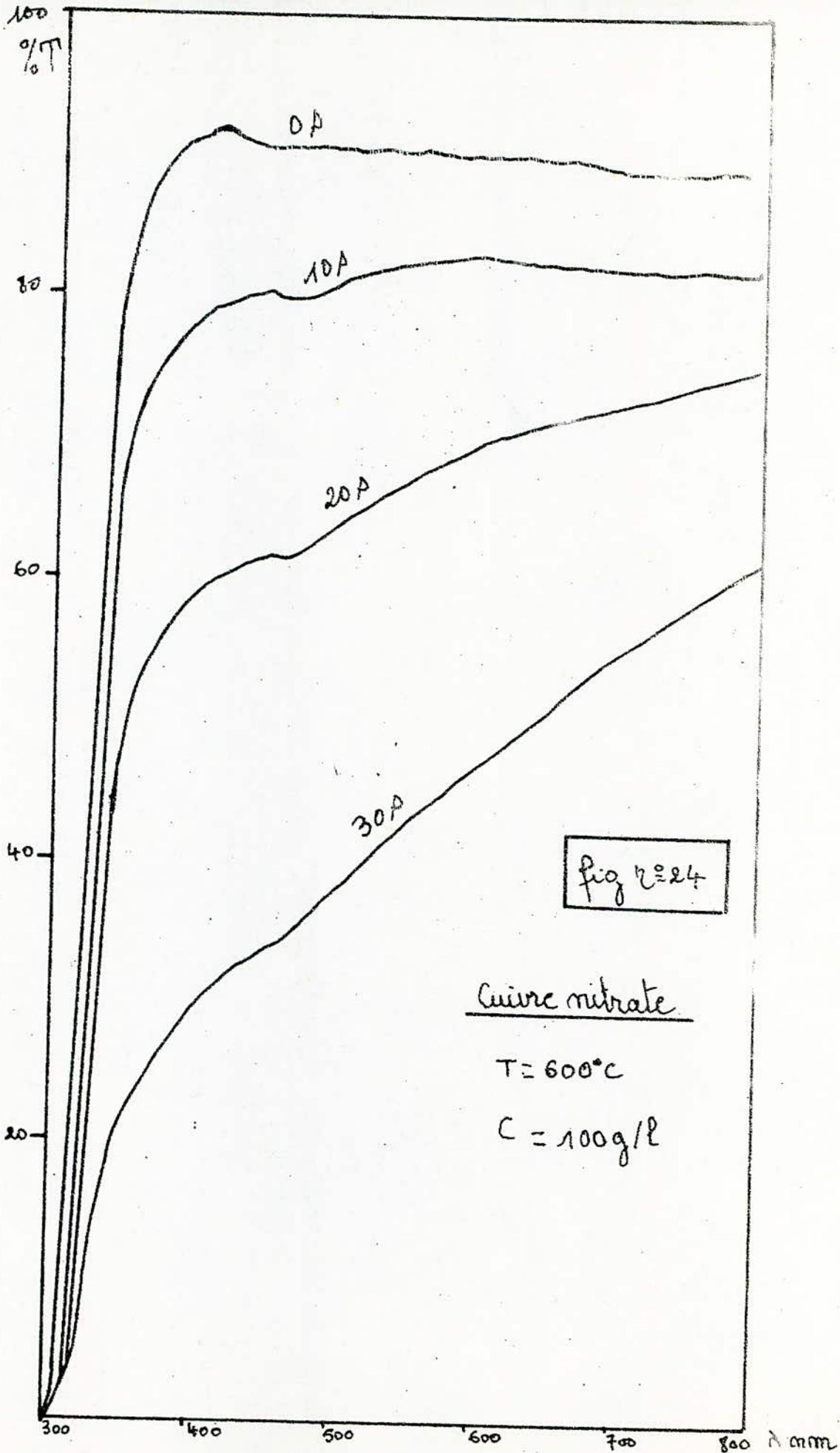
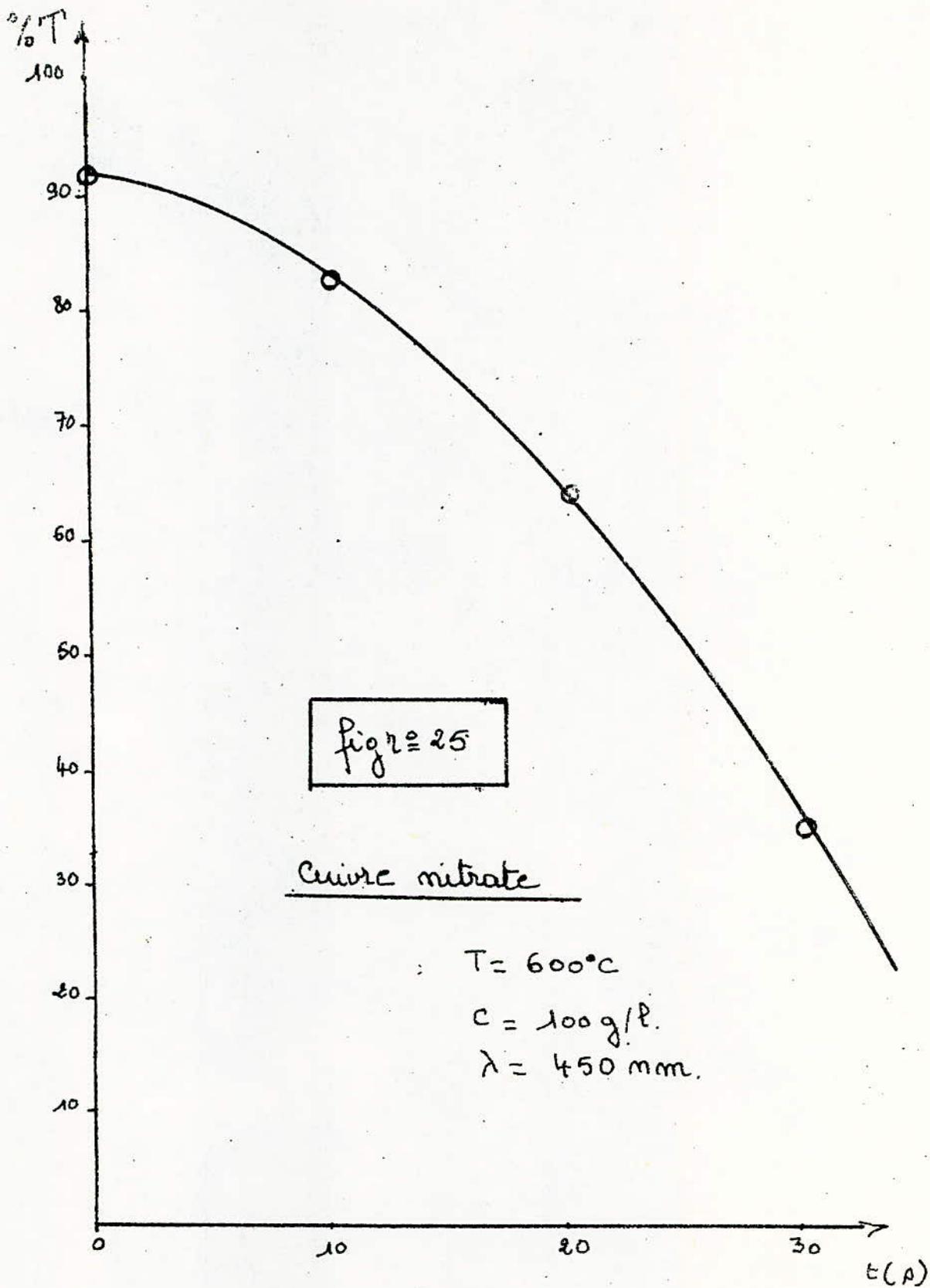


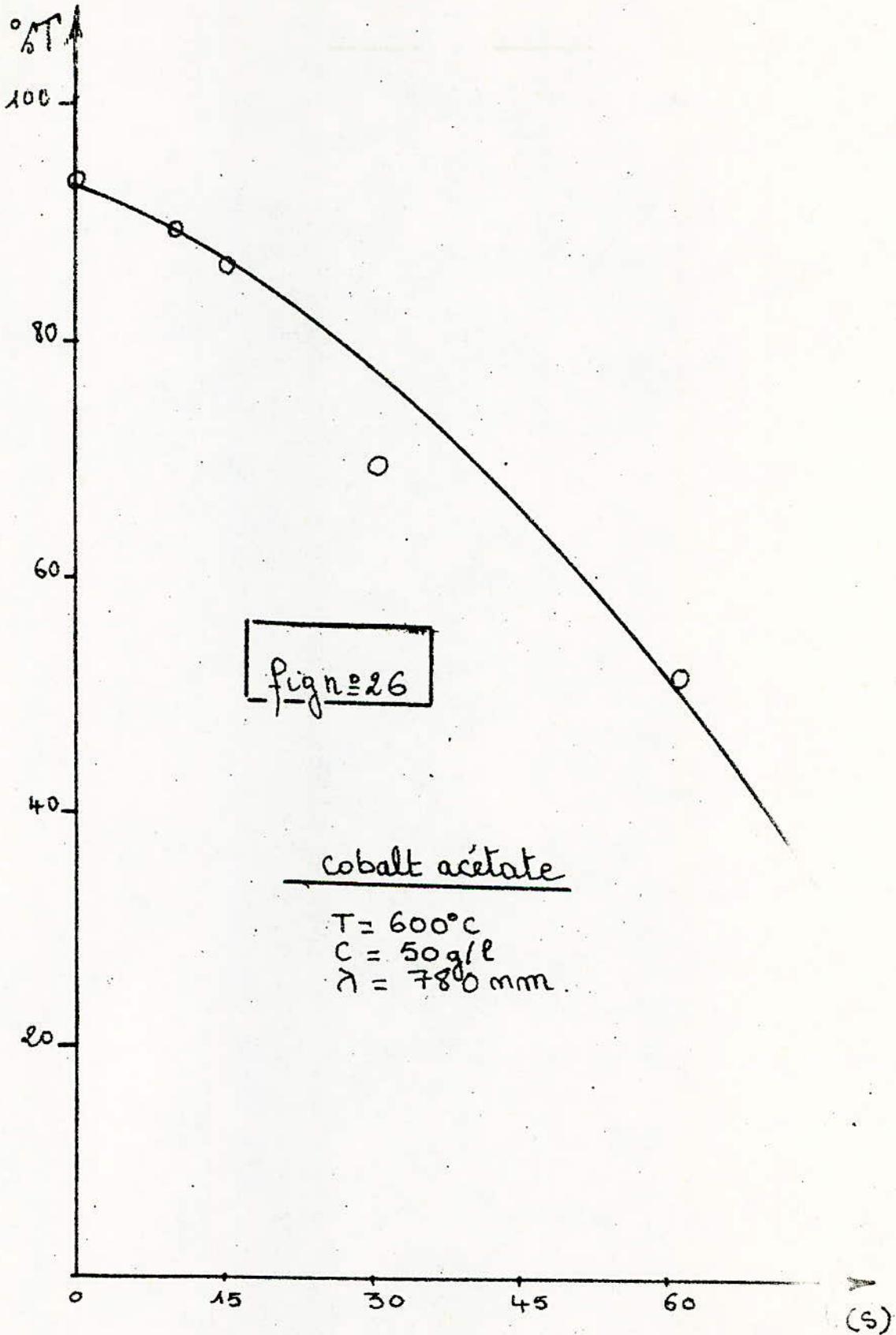
fig 23

For chlorure  
T = 60°C  
C = 100 g/l

nm







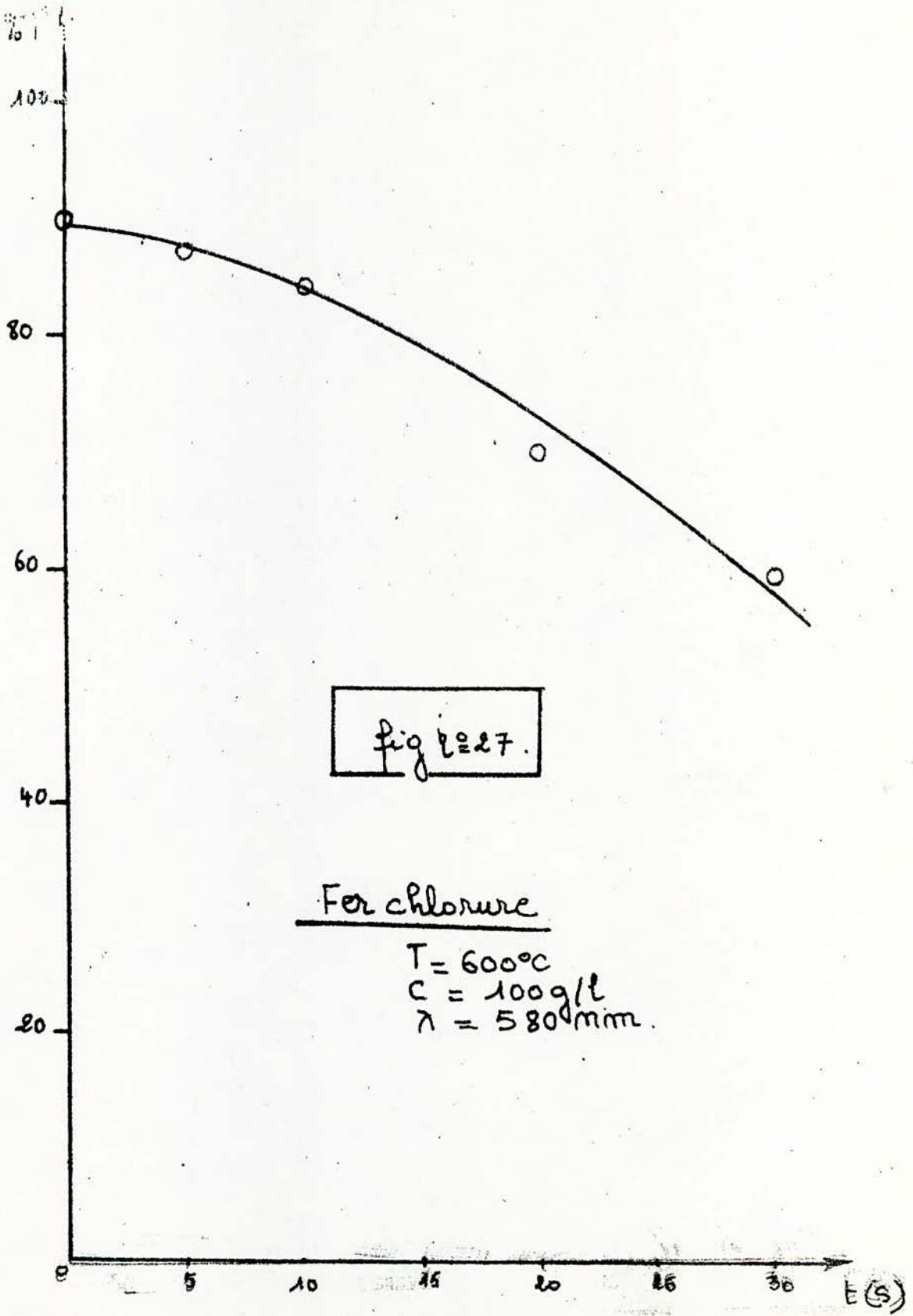


fig 2.27.

For chlorine

$T = 600^{\circ}\text{C}$   
 $C = 100\text{g/l}$   
 $\lambda = 580\text{mm}$

## VII - Procédé industriel proposé

L'étude des paramètres opératoires influents sur les qualités d'un revêtement oxydo-métallique, nous permet de proposer un procédé industriel d'obtention de verres plus ou moins réfléchissants.

Il y a deux façons possible de procéder industriellement au revêtement oxydo-métallique du verre :

- en même temps que la fabrication du verre
- après fabrication du verre.

### VII.1) Procédé en même temps que la fabrication du verre.

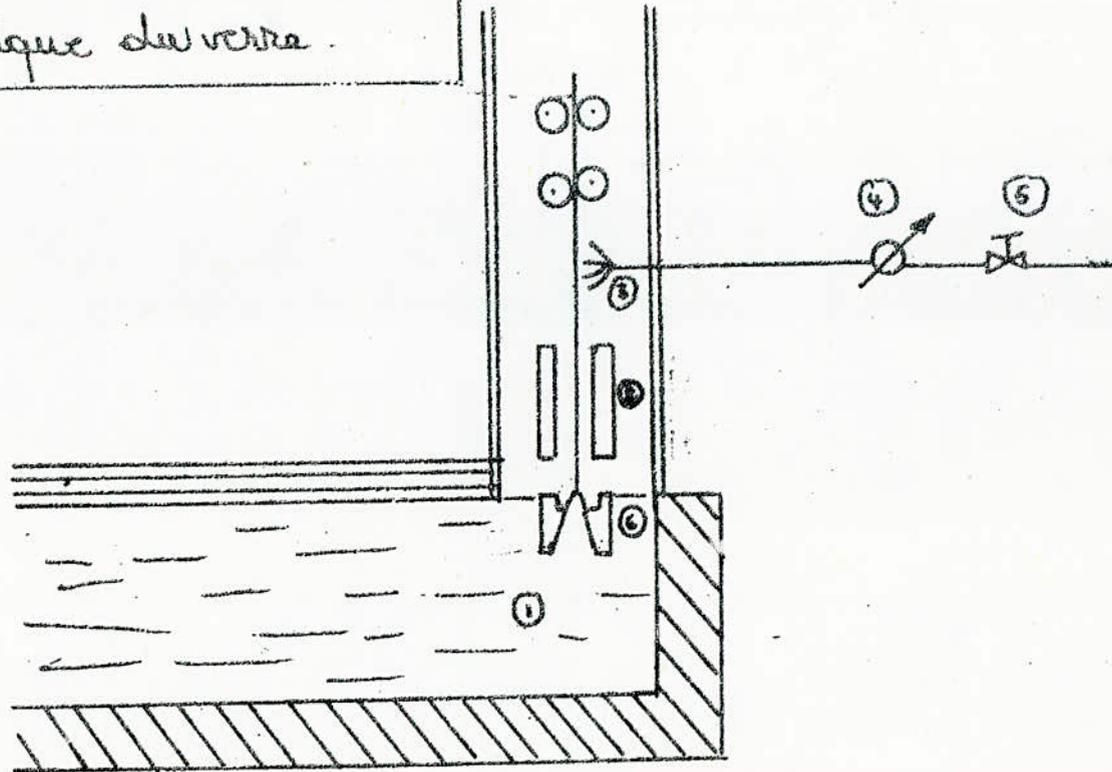
Dans le cas où le procédé adopté pour la fabrication du verre est celui de Fourcault, on pulvérise la feuille de verre avec la solution de sel métallique au cours d'étirage, juste après le système de refroidissement où la température est d'environ 650°C (fig.n° 28 )

La détermination du débit en fonction de la vitesse et du temps de traitement nous permet l'obtention de la transmission désirée.

### VII.2) Procédé après fabrication du verre.

Le schéma qu'on propose dans ce cas est représenté par la figure n° 29 . Les feuilles de verre (8) déjà coupées entre à la température ambiante dans l'arche de préchauffage (1) grâce à un tapis roulant (3). La vitesse de chauffe est de 30°C par minute. Lorsque les feuilles de verre arrivent au niveau du système de pulvérisation (5), elles s'ont une température d'environ 650°C.

Procédé industriel de revêtement  
oxydo-métallique du verre.

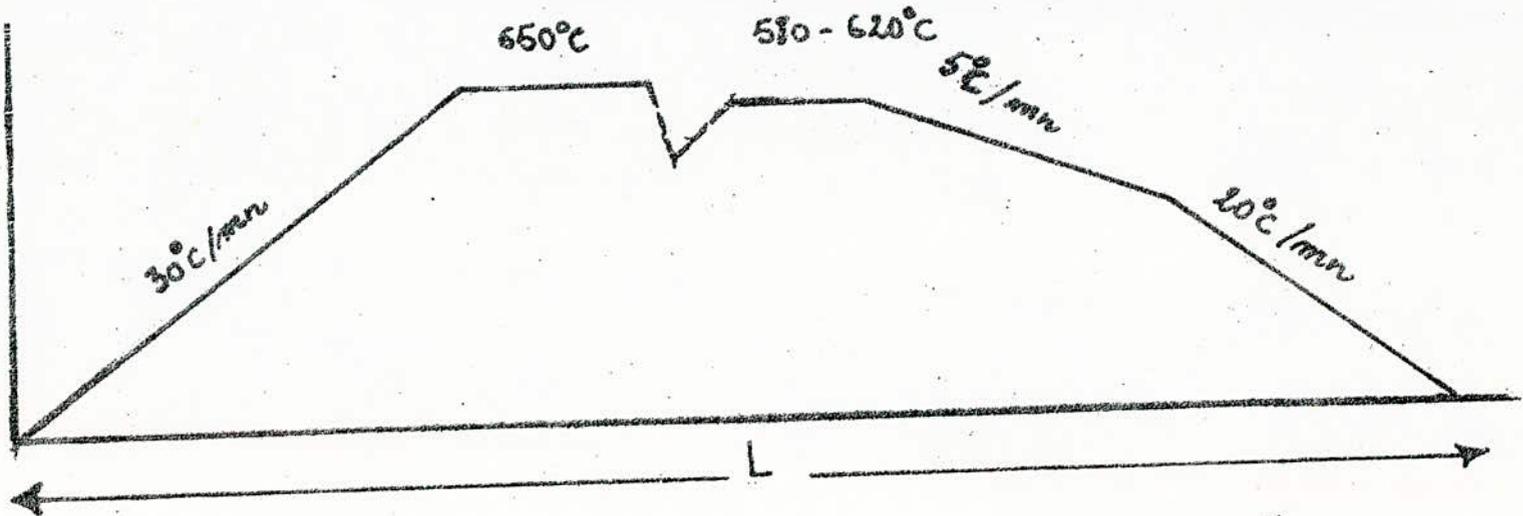
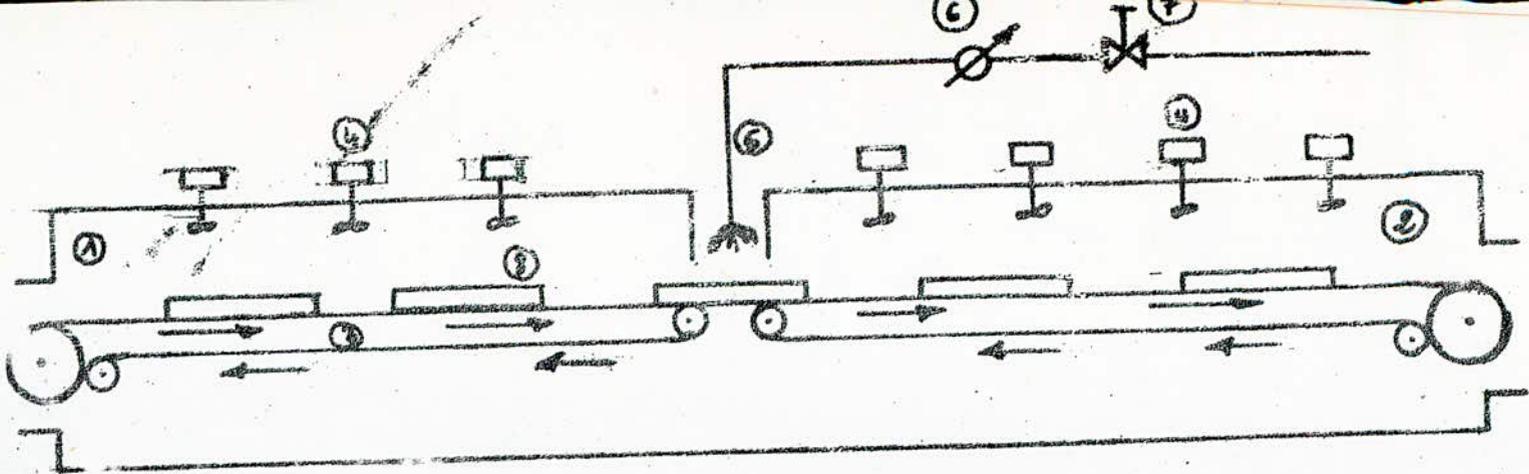


- 1 - verre en fusion
- 2 - refroidissement
- 3 - arroseur
- 4 - débitmètre

- 5 - vanne
- 6 - débiteuse

Fig n° 28

Procédé industriel de recuitement  
oxydo-métallique du verre



- 1 - arche de préchauffage
- 2 - arche de recuit
- 3 - tapis roulant métallique
- 4 - ventilateurs de recirculation de l'air
- 5 - arrosoir réglable
- 6 - débitmètre
- 7 - Vanne
- 8 - plaque de verre.

fig n° 29

Après arrosage du verre au moyen d'un arrosoir faisant le va et vient, les feuilles de verre passent dans un deuxième tapis roulant et pénètrent dans l'arche de recuit (2) à la température 550 - 580°C. La vitesse de refroidissement est de 5°C par minute jusqu'à 300°C puis de 20°C par minute jusqu'à la température ambiante. L'homogénéité du chauffage pendant toute l'opération est assurée par des ventilateurs.

Dans ce procédé, la détermination du débit en fonction de la vitesse du déroulement du tapis et du temps de traitement, nous permet l'obtention de la transmission désirée.

## VIII - CONCLUSION :

Au cours de notre étude on a obtenu des revêtements de différentes couleurs plus ou moins transparents et on a étudié les facteurs qui influent sur la transmission et sur la nuance et le degré de coloration.

Lors d'un revêtement oxydo-métallique l'obtention d'une structure fine et d'une uniformité du revêtement est recherchée. L'étude effectuée nous a permis également de constater que l'influence, sur la synthèse des revêtements, des différents facteurs examinés était très compliquée du fait de la liaison entre les différents facteurs.

### VIII.1) Solvant

Le type de solvant influe sur le dépôt du revêtement suivant sa chaleur de vaporisation.

Le choix du solvant, lors d'un revêtement oxydo-métallique, dépend de la nature du sel métallique.

#### VIII.1.1) Choix des sels métalliques

Le sel métallique doit présenter :

- une pyrolyse à une température inférieure à celle du point de transformation du verre.
- une solubilité parfaite dans le solvant considéré (pas d'hydrolyse, pas de précipité).
- une stabilité en solution.

Les sels métalliques présentant toutes ces conditions sont les chlorures, les nitrates, les acétates etc...

.../...

### VIII.1.2) Choix du solvant

Le solvant doit présenter :

- la possibilité de dissoudre une quantité suffisante de sel (30 g/100 ml) à la température ambiante.
- la possibilité de ne pas hydrolyser les sels métalliques considérés.
- une chaleur de vaporisation convenable.

Si la chaleur de vaporisation est faible il n'y a pas un refroidissement de la surface traitée ; par contre si elle est élevée il peut y avoir des fissures par choc thermique provoquant la cassure du verre.

Dans ce dernier cas le refroidissement rapide de la surface est méchant pour la synthèse du revêtement c'est-à-dire pour la pyrolyse du sel.

De ce point de vue là on ne peut pas utiliser l'eau pure comme solvant du fait de sa grande chaleur de vaporisation et ce malgré sa facilité de dissoudre les sels. Les solvants organiques purs ne sont pas capable de dissoudre efficacement les sels et possèdent une faible température d'évaporation ce qui ne leur permet pas de transporter le sel dissout jusqu'au niveau de la surface du verre.

Les solvants organiques purs, malgré leur faible chaleur de vaporisation ne sont pas utilisés lors du revêtement oxydo-métallique du verre.

Ainsi donc du point de vue économique et technologique, il est préférable d'utiliser un mélange de solvants organiques (méthanol, éthanol) et d'eau. sauf dans le cas particulier où il est nécessaire d'utiliser des solvants organiques pour éviter l'hydroly

## VIII.2) Concentration

L'utilisation de solutions de faibles concentrations nous permet d'obtenir des revêtements plus transparents avec une structure plus fine. Pour diminuer dans ce cas la transmission du revêtement il faut augmenter le temps de traitement ce qui conduit au refroidissement de la surface du verre et ce qui également empêche les conditions de formation du revêtement (pyrolyse).

L'augmentation de la concentration donne une structure moins fine (rugueuse), c'est pourquoi pour chaque cas concret il faut trouver une concentration de solution qui soit convenable pour un temps de traitement commode autrement dit il faut trouver un bon rapport entre la concentration et le temps de traitement.

## VIII.3) Temps de traitement

Le temps de traitement doit être choisi de telle façon qu'il n'empêche pas la pyrolyse du sel métallique car il intervient dans le refroidissement de la surface du verre, c'est pourquoi il est préférable de travailler avec un temps de traitement faible. En augmentant le temps de traitement le débit doit diminuer.

## VIII.4) Température

L'augmentation de la température limitée par la température de transformation du verre facilite la vitesse de synthèse du revêtement.

C'est pourquoi il est préférable de travailler à une température proche de celle du point de transformation du verre.

Pour une Température insuffisante, la structure du revêtement devient rugueuse et le revêtement n'est pas bien fixé à la surface.

A une Température proche de la Température de transformation on peut provoquer une diffusion des ions métalliques à la surface du verre, ce qui est préférable.

#### VIII.5) Conditions de traitement.

A la base des recherches effectuées on peut proposer les conditions de traitement suivantes :

- Température de la surface de verre (650 - 550°C)
- Concentration de solution (50 - 100)g/l
- Temps de traitement (5 - 15 s)
- Solvant : mélange équimolaire d'eau et d'alcool (éthylrique ou méthylrique).

Ces conditions opératoires peuvent être réalisées sur l'installation industrielle qu'on a proposée, laquelle permet un réglage du débit et de la dispersion de l'arrosoir.

#### VIII.6) Domaine d'application des revêtements obtenus.

##### - revêtement du verre par l'oxyde de fer

Le revêtement du verre par l'oxyde de fer  $Fe_2 O_3$ , obtenu à partir de  $Fe Cl_3$ , est caractérisé par une agréable coloration comprise entre jaune d'orée et rouge-orange. D'après les courbes de transmission on remarque un maximum de transmission à partir de 550 - 600 nm. Dans cette région la transmission diminue jusqu'à 60 %.

.../...

Le revêtement absorbe la lumière de longueur d'onde comprise entre 550 et 300 nm, c'est pourquoi il peut être utilisé comme protecteur contre les rayons solaires (pour de faibles concentrations).

Quand le revêtement est suffisamment absorbant dans l'IR (en grandes concentrations de solutions) il devient protecteur contre la chaleur.

- revêtement du verre par l'oxyde de Cuivre :

Le revêtement du verre par l'oxyde de cuivre  $CuO$  est caractérisé par une faible transmission dans l'UV et dans la région du Bleu et par une importante transmission pour des longueurs d'onde plus élevées, surtout dans la région du rouge. C'est pourquoi il donne une coloration Marron brunâtre avec une nuance de rouge. Ce genre de revêtement est utilisé comme protecteur contre les rayons solaires.

Tenant compte du fait que le Cuivre diffuse facilement à la surface du verre, à la température de synthèse du revêtement, il est possible d'avoir une interaction du revêtement oxydo-métallique avec le verre. C'est ce qui explique la bonne adhésion du revêtement à la surface du verre.

- revêtement par l'oxyde de Cobalt :

On sait que le revêtement à partir des sels de Cobalt est dû à  $Co_3O_4$ . La coloration du verre traité est grise violette presque noire.

.../...

Les courbes de transmission pour les faibles concentrations (jusqu'à 50 g/l) présentent une absorption dans l'U V et pour les courtes longueurs d'onde du visible une augmentation de la transmission.

Pour des plus grandes concentrations les courbes de transmission présentent encore une bande d'absorption dans la région du rouge.

Le revêtement par l'oxyde de Cobalt est caractérisé par une réflexion importante dans le visible, c'est pourquoi il est utilisé pour l'élaboration de miroirs semi-transparents.

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

- 1 - Piganiol ;.P. " Les industries verrières ".  
Ed. DUNOD, Paris, 1966.
- 2 - Winnacker K., KÜCHLER L.  
"Technologie minérale" TOME III, Ed Eyrolles,  
Paris 1965.
- 3 - Colnot P., GALLET G ;  
"Le verre et la céramique dans la technique du vide",  
Ed Eyrolles et Gauthier Villars, Paris 1962.
- 4 - Gillois M. "Le Soufflage du verre au laboratoire"  
Ed Dunod, Paris 1960.
- 5 - Solo VEV et autres "Verres spéciaux de construction"  
Ed littérature de construction, Moscou 1971.
- 6 - MELNIKOV. U. "Matériaux diffusants la lumière"  
Ed Ecole Supérieure de Moscou - 1976.
- 7 - BAIOCCHI. E, Montenero. A, Bettinelli M., Sotgiu .A.  
"Journal of Non-Crystalline Solides", 46, 1981, p.203.215
- 8 - Bogomolova. L, GANSHIN. V et autres  
"Journal of Non-Crystalline Solids", 45,1981 p.249-255.

