

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira de Bejaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie des
procédés

Option : GENIE DES MATERIAUX

Thème

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA
DURABILITE DES VERRES**

Présenté par :

KHELFA AMIR

BOUDJEMIA REDOUANE

Encadreur : M^{me} N. BOUZIDI

Co- Encadreur : M^{me} S. AISSOU

Devant le jury composé de :

M^{er} HAMMICHE Laid

MCA Université BEJAIA

Président

M^{me} HAMMICHE Dalila

MCA Université BEJAIA

Examinatrice

M^{me} BOUZIDI Nedjima

MCA Université BEJAIA

Encadreur

Année universitaire : 2018 / 2019

Remerciement

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de génie des procédés université de Bejaia.

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu pour nous avoir donné le courage et la santé à finaliser ce travail.

Nous tenons à présenter nos sincères remerciements et notre gratitude à notre encadreur :

Madame BOUZIDI NEDJIMA pour sa disponibilité, son aide précieuse, son soutien tout au long de ce travail et ses conseils qui nous ont été très utiles.

Un grand merci à Madame AISSOU SIHAM en particulier pour son aide précieuse.

Nous remercions également le président du jury Mr HAMMICHE Laid ainsi que M^{me} HAMMICHE Dalila pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce modeste travail.

Nous remerciant aussi Madame, MERABET KAHINA, Madame KHALFOUNI LOUIZA, Madame, BRADAI FATIMA et BEN AMOUR AMEL pour leur accompagnement lors des manipulations et des analyses.

Sans oublier Monsieur, TIBERBI AHEMD notre encadreur lors du stage pratique, et pour toutes les personnels du centre MFG Blida.

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant
toute ma vie.*

Ma famille et mes amis

*A mes camarades, pour leurs aides et leurs soutiens
au cours de la réalisation de ce modeste travail.*

*Je témoigne toute ma reconnaissance et mes sincères
remerciements*

A toute la promotion GPM2019.

KHELFA AMIR

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant
toute ma vie.*

Ma famille et mes amis

*A mes camarades, pour leurs aides et leurs soutiens
au cours de la réalisation de ce modeste travail.*

*Je témoigne toute ma reconnaissance et mes sincères
remerciements*

A toute la promotion GPM2019.

BOUDJEMIA REDOUANE

Listes des figures

Figure I.1: Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO ₂ (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO ₂ (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes.....	3
Figure I.2: Schématisation d'une Analyse Thermique Différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin.....	4
Figure I.3: Variation du coefficient de dilatation d'un verre et d'un cristal en fonction de la température lors du refroidissement.....	4
Figure I.4 Variation de la viscosité en fonction de la température.....	11
Figure 1. 5 : Empreinte produite par l'indenteur Vickers.....	14
Figure 1.6 : Courbes de transmission d'un verre sodocalcique clair (I): épaisseur 1cm, (II): épaisseur 10 cm.....	17
Figure II. 1: Présentation du tamis vibrant (a) et de l'hydrocyclone (b) de l'entreprise MFG.....	20
Figure II. 2: Malaxeur de matières premières.....	21
Figure II. 3 : Four de fusion.....	22
Figure II. 4 : Photo du Top- roller.....	24
Figure II. 5 : Section de bain d'étain	25
Figure II. 6 : Photo d'une étenderie.....	25
Figure II. 7 : Ligne de découpe longitudinale et horizontale du verre.....	26
Figure II.8 : Technique du parcourt du verre dans le bout-froid.....	27
Figure II.10 : Schéma simplifier de la ligne de verre a couche.....	33
Figure II.11: Principe de la pulvérisation cathodique.....	34
Figure III.1 : Dessiccateur infrarouge.....	36
Figure III.2 : Tamiseur électrique vibrant.....	37
Figure III.3 : Schématisation du teste Zébra (1) : Plan, (2) : échantillon, (3) : écran, (4) : angle d'incidence, (5) : vue frontale, (6) : microordinateur.....	44
Figure III.4 : Photo du Microduromètre.....	47

Figure IV.1: Courbe granulométrique du sable traité.....	52
Figure IV.2: Courbe granulométrique des carbonates de calcium.....	53
Figure IV.3: Courbe granulométrique de la dolomie.....	54
Figure IV.4 : Composition chimique du verre clair.....	57
Figure IV.5 : Essai test Zébra.....	57
Figure IV.6 : Surface de mesurage de la distorsion optique.....	58
Figure IV.7 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres	59
Figure IV.8 : Spectres UV Visible des verres.....	60
Figure IV.9 : Perte en masse des verres suite à la photo dégradation.....	61
Figure IV.11 : Empreintes laissées par les essais Vickers : (a) verre C , (b) verre S , (c) verre S+ et (d) verre R	62
Figure IV.11 : Valeurs de micro durezza Vickers des verres.....	63
Figure IV.12 : Valeurs du module d'Yong des verres.....	64
Figure V.1 : Pertes de masse (%) dans HCL.....	66
Figure V.2 : Pertes de masse (%) dans l'attaque NaOH (1 M)	67
Figure V.3 : Pertes de masse dans NaOH-Na ₂ CO ₃	68
Figure V.4. Pertes de masse(%) dans l'acide HF.....	69
Figure V.5 : Evolution de spectre infrarouges des verres après attaque HCL.....	70
Figure V.6 : Evolution de spectre infrarouges des verres après attaque NaOH 1M.....	71
Figure V.7 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque NaOH-Na ₂ CO ₃	71
Figure V.8 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque HF.....	72
Figures V.9 : Evolution des spectres infrarouges des verres après toutes les attaques.....	73
Figure V.10: Spectres UV après attaque HCL.....	74

Figure V.11: Spectres UV après attaque NaOH (1M).....	75
Figure V.12: Spectres UV après attaque NaOH- Na ₂ CO ₃ (1M).....	76
Figure V.13 : Spectres UV des verres « C » et « R » après toutes les attaques.....	77
Figure V.14 : Spectres UV des verres « S » et « S+ » après toutes les attaques.....	78
Figure V. 15: Résultats des testes mécaniques après attaque HCL.....	79
Figure V.16 : Résultats des testes mécaniques après attaque NaOH 1M.....	80
Figure VI. 17 : Résultats des testes mécaniques après attaque NaOH –Na ₂ CO ₃	80
Figure V. 18 : Résultats des testes mécaniques après attaque HF.....	81
Figure V.19: Empreinte du verre C après tous les attaque.....	82
Figure V.20 : Empreinte du verre S après tous les attaque.....	82
Figure V.21: Empreinte du verre S+ après tous les attaque.....	83
Figure V.22 : Empreinte du verre R après tous les attaque.....	83
Figure V. 23 : Perte de masse après photo dégradation	84
Figure V.24 : Evolution des spectres infrarouges des verres après radiation UV.....	85
Figure V. 25: Spectres UV après radiation UV.....	85
Figure V. 26 : Indentation Vickers.....	86
Figure V.27 : Photo d’empreintes de microdureté des quatre verres.....	87

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Compositions chimiques de quelques verres industriels.....	2
Tableau I.2 : Valeurs de viscosité pour les différents régimes d'élaboration et de traitement du verre selon PAVLOUCHKINE.....	9
Tableau II.1 : Paramètres contrôlé lors du malaxage.....	22
Tableau II.2 : Paramètres requis pris en considération lors de la fusion.....	23
Tableau II.3 : Zones de l'étenderie.....	26
Tableau II.4 : Types de verres à couche produit par MFG ainsi que les métaux déposés et leurs épaisseurs.....	32
Tableau III.1 : Ouvertures des tamis utilisés pour les différentes matières premières.....	37
Tableau IV.1 Résultats de l'humidité (%) des matières premières.....	51
Tableau IV.2 : Analyse granulométrique du sable traité.....	52
Tableau IV.3 : Analyse granulométrique des carbonates de calcium.....	53
Tableau IV.4 : Analyse granulométrique de la dolomie.....	54
Tableau IV.5 : Les granulométries du sable traité, les carbonates de calcium et de la dolomie obtenus.....	55
Tableau IV.6 : Composition chimique du sable traité par fluorescence X.....	55
Tableau IV.7 : Composition chimique du verre clair.....	56
Tableau IV.8 : Résultats d'analyse de la déformation optique du verre clair (Test Zébra)....	58
Tableau IV.9 : Les bandes IRTF des verres et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.....	59
Tableau IV.10 : Pertes en masse après photo dégradation.....	61
Tableau V.1 : Pertes en masse après attaque HCL.....	66
Tableau V.2 : Pertes en masse dans l'attaque NaOH (1 M).....	66

Tableau V .3 : Pertes en masse dans NaOH-Na ₂ CO ₃	67
Tableau V .4 : Pertes en masse dans l'acide HF.....	68
Tableau V.5 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différences verres après Attaque HCL.....	70
Tableau V.6 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différences verres après attaque NaOH.....	71
Tableau V.7 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différences verres après attaque NaOH- Na ₂ CO.....	72
Tableau V.8 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différences verres après attaque HF.....	73
Tableau V .9 : Perte en masse par photo dégradation.....	84

Table des matieres

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES VERRES

Introduction	1
I.1 Composition des verres	3
I.2 Structure du verre	4
I.2.1 Critères de ZACHARIASEN.....	4
I.3 Classification des verres.....	6
I.3.1 Verres sodocalciques	6
I.3.2 Verres au plomb.....	7
I.3.3 Verres borosilicatés	7
I.3.4 Verres d'oxydes	8
I.3.5 Verre de silice	8
I.3.6 Vitrocéramiques.....	8
I.3.7 Verre photochromique	9
I.3.8 Verres fluorés	9
I.3.9 Verres de chalcogénures	10
I.3.10 Verres métalliques	10
I.4. Propriétés des verres.....	11
I.4.1 Propriétés rhéologiques	11
I.4.2 Propriétés mécaniques des verres	14
I.5 Propriétés chimiques des verres	17
I.5.1 Durabilité chimique	17
I.5.2 Action des bases et des acides	17
I.5.3 Action de l'eau.....	18
I.6 Propriétés optiques des verres	18

I.6.1 Transmission optique.....	18
I.6.2 Pertes par absorption	19
I.7 Propriétés électriques des verres	19
I.7.1 Influence de la composition.....	19
I.8.2. Effet de la température.....	20

CHAPITRE II PROCEDE D'ELABORATION DES VERRES

II.1 verre plat	21
II.1.1 Traitement du sable brut.....	21
II.1.2 Préparation du mélange verrier	22
II.1.3 Elaboration du verre plat par la technique float	24
II.2 Verre feuilleté	29
II.2.1. Performance	30
II.2.2. Principales étapes du processus de fabrication.....	30
A .Déchargeuse à deux cotés	30
II.3 Procédés de fabrication de verre à couches	33
II.3.1 Définition	33
II.3.2 Principales étapes du processus de fabrication.....	33

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION

III.1 Présentation des matériaux	38
III.2 Caractérisation des matières premières	38
III.2.1 Détermination de l'humidité par dessiccateur infrarouge.....	38
III.2.2 Distribution granulométrique par tamisage à sec.....	39
III.2.3 Analyse chimique du sable traité par Spectrométrie à Fluorescence X.....	40
III. 3 Caractérisation des verres élaborés.....	41

III.3.1 Analyse chimique.....	41
III.2.2 Contrôle optique : Déformation optique (Test Zébra)	46
III.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	47
III. 3 Durabilité chimique des verres	47
III.3.1 Durabilité chimique par rapport à HCl	48
III.3.2 Durabilité par rapport à NaOH	48
III.3.3 Durabilité par rapport à (Na ₂ CO ₃ - Na OH).....	48
III.3.4 Durabilité par rapport à HF	48
III.4 Durabilité des verres vis-à-vis des UV (Photo dégradation)	48
III.5 Transmission de la lumière UV-Visible des verres	48
III.6 Microdureté Vickers des verres	49
III.6.1 Indentation Vickers	49
III.6.2 Module d'Young	49
III.6.3 Réalisation de l'essai.....	49

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET DES VERRS ELABORES

Introduction

IV.1 Caractérisation physicochimique des matières premières.....	51
IV.1.1 Analyse d'humidité	51
. IV.1. 2. Analyse granulométrique.....	51
IV. 2 Caractérisation des Verre élaborés	56
IV.2.1 Composition chimique.....	56
IV.2.2 Contrôle optique : déformation optique test (Zébra)	57
IV.2. 3 Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	58
IV.2.4 Transmission de la lumière UV- Visible des verres.....	59

IV.2.5 Photo dégradation par les radiations UV	60
IV.2.6 Micro dureté Vickers des verres	61
IV.3 Conclusion	

CHAPITRE V : DURABILITE DES VERRES MFG

INTRODUCTION

V. 1 Durabilité chimique des verres élaborés a MFG	65
V.1.1 Pertes en masse	66
V.1.1.1 Durabilité chimique par rapport à l'acide HCl (1M).....	66
V.1.1.2 Durabilité chimique par rapport à NaOH (1M).....	67
V.1.1.3 Durabilité chimique par rapport au sel NaOH-Na ₂ CO ₃ (1M)	67
V.1.1.4 Durabilité chimique par rapport à l'acide HF (10N).....	68
V.1.1.5 Comparaison de la durabilité des verres dans les quatre milieux.....	69
V.1.2 Caractérisation des verres après attaque chimique.....	69
V.1.2.1 Caractérisation par spectrophotométrie infra rouge (IRTF).....	69
V.1.2.2 Caractérisation par Spectroscopie UV- Visible.....	75
V.1.2.3 Caractérisation par micro dureté	79
V.2 photo dégradation des verres	83
V.2.1 Perte en masse	84
V.2.2 Caractérisation des verres après radiation ultra violet	84
V. 2.2.1 Caractérisation par spectrophotométrie infra rouge (IRTF).....	85
V.2.2.2 Caractérisation par spectroscopie UV Visible.....	86
V.2.2.3 Caractérisation mécanique des verres après photo dégradation.....	87
V.3 Conclusion	

INTRODUCTION GENERALE

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables sont en perpétuelle évolution .Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité [1].

Le verre est un des états de la matière les plus complexes. Son acte de naissance, vieux comme la terre ou la lune, puisqu'il existe des verres naturels âgés de 4 milliards d'années et les conditions de sa genèse restent pleines de mystères comparé aux autres solides qui nous entourent comme la pierre, le ciment, le sel, le métal,... etc.

La technique du verre apparaît probablement au Proche-Orient (Égypte et Mésopotamie) autour du III^{ème} millénaire avant J-C. La production de verre reste florissante en Égypte et en Mésopotamie jusqu'à 1200 avant J-C environ, puis elle se tarit pendant plusieurs décennies.

Entre 1890 et 1910, l'Art nouveau s'impose dans les pays occidentaux. Louis COMFORT TIFFANY aux États-Unis, ÉMILE Gallé et la société des frères Daum (fondée en 1889) en France constituent les principaux artisans de ce style. Ils produisent des verres de formes naturalistes, aux lignes sinueuses, aux couleurs exotiques et aux effets de surface inhabituels.

Vers 1917 ADAMS et WILLIAMSON résolvent le problème de la recuisson et on assiste aussi à l'introduction des oxydes de terres rares dans les compositions. Ceci a progressivement introduit la méthode scientifique. En Grande-Bretagne, le département de la technologie verrière à l'université de Sheffield, dirigé par Turner, a mis au point dès 1920 les mesures systématiques des propriétés physiques des verres les plus variés.

Il s'en est suivi imperceptiblement une généralisation de la notion du verre, ce terme commençant à être appliqué pour désigner d'une manière générale un solide non cristallin quelconque et non plus seulement un verre d'oxyde.

Les travaux de TAMMANN (1930) ont consacré ce point de vue en orientant les recherches vers la compréhension générale de l'état vitreux considéré comme un état d'agrégation de la matière. Les approches d'abord purement phénoménologiques ont été progressivement orientées vers les études de plus en plus structurales.

Mais ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que débute véritablement l'interaction étroite entre la recherche scientifique et la technologie verrière. La période 1950-

1960 peut être à juste titre considérée comme celle qui a vu l'épanouissement de la véritable science de verre. Toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été successivement appliquées à l'étude des verres et cet effort va en croissant comme en témoignent de très nombreux travaux scientifiques et techniques issus des laboratoires et Centres de Recherche dans le monde.

A côté des applications classiques qui rendent les verres indispensables à l'économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique), on assiste à l'apparition des techniques nouvelles utilisant les verres (laser, téléphonie sur fibres optique, conversion de l'énergie) où le verre apporte des solutions originales [2].

Le verre est apprécié pour ses propriétés de durabilité et on le considère souvent comme inaltérable. Cependant, les aléas du temps ont montré qu'il pouvait subir des altérations allant de la perte de transparence à la désagrégation complète du matériau. Les interactions entre le verre et son milieu et leurs rôles respectifs sur les processus d'altération ont fait l'objet de nombreuses recherches.

Dans le but de démontrer quelle sont les altérations que subit le verre et, de répondre à la question, est-ce que le verre perd ses propriétés dans le temps ?, on s'est intéressé à l'étude de quatre types de verres, (verre clair, verres à couche star S, star S⁺ et reflet) notés (C, S, S⁺ et R) respectivement, fabriqués par l'unité Méditerranéen Float Glass (MFG) de Larbaa (Blida, Algérie) dont la présentation est donnée en annexe A.

Ce mémoire est composé de 05 chapitres, après une introduction générale, les généralités sur les verres sont présentés dans le chapitre I, les procédés d'élaboration des verres sont résumés dans le chapitre II, le chapitre III porte sur les matériaux et les méthodes utilisées, le chapitre IV recueille les résultats de la caractérisation des matières premières ainsi que les verres élaborés suivi par le chapitre V dans lequel les résultats des tests de la durabilité des verres sont discutés, nous terminerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES VERRES

Ce chapitre présente des généralités sur le matériau verre : structure et classification des verres. Un aperçu des propriétés rhéologiques, optiques, mécaniques et chimiques des verres est aussi abordé

I.1 Composition des verres

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir de 03 constituants de base :

- L'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux.
- L'oxyde de sodium (Na_2O), appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique
- L'oxyde de calcium (CaO), appelé stabilisant, issu de la décomposition de CaCO_3 .

Pour de nombreux verres industriels (verre d'emballage et verre plat) ces 03 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, ce qui permet de définir le verre sur un plan chimique comme un silicate de sodium et de calcium. En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO). D'autres éléments, appelés *additifs*, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées :

- L'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique.
- L'oxyde de plomb pour accroître la densité l'indice de réfraction et la brillance du verre
- L'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grand stabilité thermique
- Les oxydes métalliques des éléments de transition (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , CuO , etc.) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...) pour colorer le verre ou le décolorer.
- Des additifs d'oxydo-réduction pour ajuster le pouvoir redox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale; les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant. À titre d'exemple voici les compositions chimiques (en poids %) d'un verre courant utiliser pour la fabrication de bouteilles, du verre cristal pour la fabrication d'objets de luxe et d'un verre borosilicate très résistant chimiquement et thermiquement pour la pharmacie [4].

Tableau I.1 : Compositions chimiques de quelques verres industriels [5].

	Verre de bouteilles	Verre cristal	Verre borosilicate pharmaceutique
SiO ₂	72	59,6	74,8
Al ₂ O ₃	1,7		6,2
Fe ₂ O ₃	0,3		
Cr ₂ O ₃	0,2		
CaO	11	1,3	0,5
BaO			
MgO	1		
ZnO			
Na ₂ O	13,2	3,3	7,5
K ₂ O	0,4	10,9	0,8
B ₂ O ₃			10,5
PbO		24,4	

I.2 Structure du verre

I.2.1 Critères de ZACHARIASEN

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, ZACHARIASEN a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de SiO₄ dans un verre de silicate.

La disposition, cependant, de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre. Dans un cristal, ils sont ordonnés régulièrement, mais dans un verre, ils forment un réseau désordonné (figure I.1).

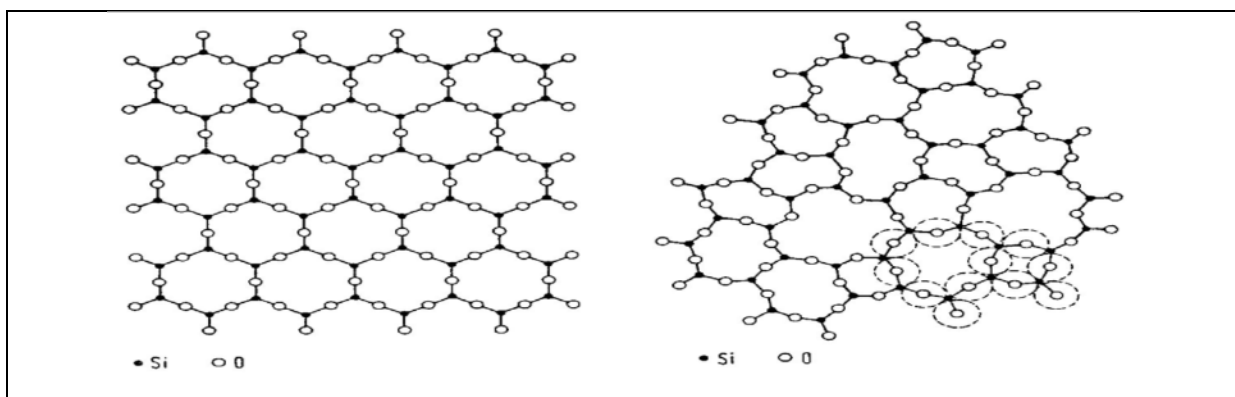


Figure I.1: Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO₂ (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO₂ (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes [6].

La formation des verres d'oxyde doit obéir aux quatre conditions suivantes:

- la coordinence du cation doit être petite
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations
- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces
- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Les verres, matériaux non cristallins, obtenus après refroidissement du liquide, sont amorphes aux rayons-X.

En outre, ils possèdent une caractéristique qui les distingue des autres MNC (Matériaux Non Cristallins) : ils présentent une transition particulière à une température appelée température de transition vitreuse notée (T_g). Celle-ci peut être observée en soumettant un échantillon de verre à l'Analyse Thermique Différentielle (Figure I.2). Trois températures typiques sont mises en évidence. En augmentant la température, un phénomène endothermique se produit, il correspond à la température de la transition vitreuse. Il est suivi par la cristallisation du verre (exothermique) puis par la fusion (endothermique) des produits formés lors de la cristallisation. Si un matériau non-cristallin présente une telle transition vitreuse, on dira qu'il s'agit d'un matériau vitreux. Cette définition n'est pas aussi limpide qu'il y paraît, certains matériaux appelés verres, ne présentent pas de températures de transition vitreuse T_g . C'est le cas des verres métalliques, MNC obtenus par hypertrempe.

Dans ce cas, il arrive fréquemment que la différence entre la T_g et la température de cristallisation soit voisine de zéro ; la transition vitreuse sera donc masquée et on ne pourra l'observer.

La formation du matériau vitreux se fait essentiellement par trempe. Cette technique consiste à chauffer le matériau considéré jusqu'à sa température de ramollissement puis à refroidir rapidement sa surface externe. La courbe, obtenue par un dilatomètre (Figure I.3) lors du refroidissement du matériau, montre qu'au point B, il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation lors de la formation d'un cristal. Par contre, pour la formation du verre, le liquide passe par une phase surfondue (liquide dans le domaine solide).

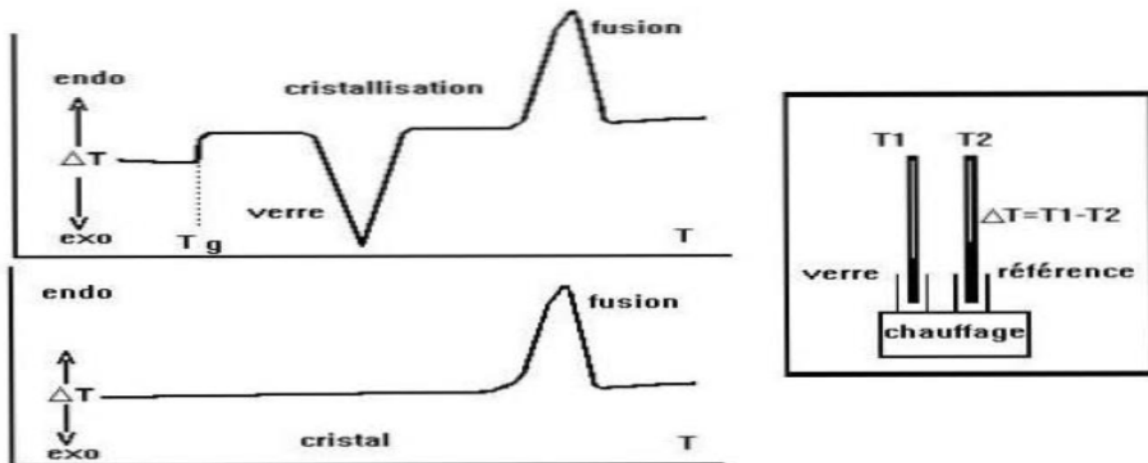


Figure I.2: Schématisation d'une Analyse Thermique Différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin [2].

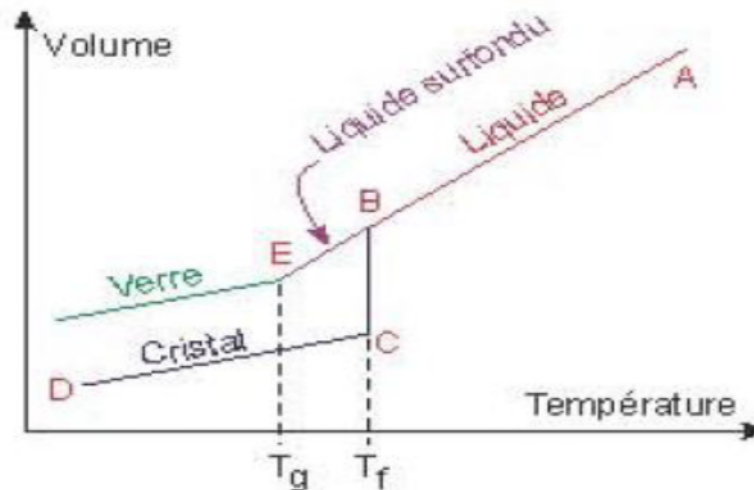


Figure I.3: Variation du coefficient de dilatation d'un verre et d'un cristal en fonction de la température lors du refroidissement (T_g = Température de transition vitreuse, T_f = Température de fusion) [2].

I.3 Classification des verres

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles :

I.3.1 Verres sodocalciques

L'appellation sodocalcique s'applique à plus de 80% du verre produit industriellement. Il serait préférable d'utiliser une expression comme verre alcali-alcalino-terreux mais par simplicité il y a une tendance à les appeler tous sodocalcique même lorsque

l'oxyde alcalin est en partie K_2O et que CaO est accompagné d'autres oxydes alcalino-terreux. Le rôle essentiel de Na_2O (ou de K_2O) est de former avec la silice des silicates de bas point de fusion. Mais les silicates alcalins présentent l'inconvénient d'être soluble dans l'eau. Les silicates de calcium sont bien moins fusibles mais ils ne sont pas solubles [7].

I.3.2 Verres au plomb

Le plomb (PbO) que RAVENSCROFT a introduit dans son verre pour le stabiliser le rendait aussi plus fusible qu'un verre sodocalcique et plus facile à travailler à chaud. Le plomb augmente aussi l'indice de réfraction et la dispersion de la lumière (propriétés mises en valeur dans les objets en verre taillés).

Des verres riches en plomb sont utilisés par ailleurs pour absorber les rayonnements gamma ou X dangereux. Ils furent d'abord produits pour réaliser les écrans de protection nécessaires en radioscopie puis dans les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire. Les enveloppes des tubes à rayons cathodiques doivent absorber aussi des rayons x générés par la haute tension. Ainsi, les premiers tubes TV étaient faits entièrement en verre contenant du PbO . Un très faible jaunissement des tels verres, qui ne posait pas de problème pour l'image en noir et blanc, n'était pas acceptable pour le tube couleur [7].

I.3.3 Verres borosilicatés

OTTO Schott a bien trouvé la faible dispersion des borosilicates (B_2O_3) qui sont maintenant couramment utilisés. Il a vu aussi que cet oxyde permet l'élaboration de verres résistant aux chocs thermiques.

Cette résistance aux chocs thermiques a été développée par Corning pour répondre à un besoin apparu dans les chemins de fer. Il s'agissait d'éviter la casse, en cas de tempête de neige, des verres des lampes de signalisation. A la silice on a ajouté un maximum de B_2O_3 ainsi qu'un peu de (Al_2O_3) tout en gardant un minimum d'alcalin. Le coefficient de dilatation de la composition est d'environ $32 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ (moins de la moitié de celui d'un verre sodocalcique) et il semble qu'il ne soit guère possible de faire mieux en ce qui concerne les verres élaborés de façon classique.

Jesse Littleton (de la firme Corning) a imaginé une troisième application pour ce type de verre, peut être la mieux connue, dans l'art culinaire. C'était le fond d'un de ces bacs d'accumulateur nickel-cadmium, découpé, qui est allé au four être le premier plat de cuisson en verre. Il s'agit du verre pyrex. Son utilisation est devenue universelle en cuisine, mais également dans les laboratoires et dans l'industrie chimique [7].

I.3.4 Verres d'oxydes

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille des verres d'oxydes. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration. Tels que : les verres à un composant (formateurs de réseau : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2), les verres formés par l'association de plusieurs formateurs (des verres binaires : $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) et les verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans les larges limites les propriétés des divers verres résultants [4].

I.3.5 Verre de silice

On pourrait considérer la silice vitreuse comme verre spécial dans le sens qu'elle est irremplaçable pour certaines applications. Sa composition, par contre, n'était pas à inventer mais plutôt les moyens pour son élaboration. Ce verre est intéressant pour sa résistance au choc thermique, la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique. On l'utilise notamment pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optique pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs, les hublots de la navette spatiale. Il est difficile à obtenir non seulement à cause de sa température de fusion élevée (1710 °C) mais surtout à cause de la viscosité très forte (105 Pa.s) du liquide à cette température [7].

I.3.6 Vitrocéramiques

vitrocéramiques sont des matériaux très modernes, dans la première ne fut découvert qu'en 1954. Le point de départ est l'invention de la photo - opalisation par S.D.Stookey de Corning. Elle a trouvé toutefois quelques applications dans le domaine du vitrage sous le nom de Fotalite. Les recherches qui ont suivi cette découverte ont mis à jour d'autres nucléons plus efficaces que les colloïdes métalliques, TiO_2 et ZrO_2 en particulier.

Une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle verre précurseur. Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. Pour que la cristallisation homogène ait lieu ; il faut la présence d'une forte densité de points de nucléation microscopiques, provenant d'une solution d'un constituant en faible concentration introduite dans le liquide verrogène. Une première famille de nucléons est constituée par certains constituants qui, comme les métaux nobles, sont solubles à haute température dans le liquide verrogène mais précipitent

lors du refroidissement sous forme d'agrégats de quelques nanomètres : or, cuivre, argent, sulfure de sélénium, sulfure de cadmium, sels fluorés [7,9].

I.3.7 Verre photochromique

Les lunettes qui deviennent sombres au soleil et puis claires à nouveau à l'ombre sont une invention de Corning résultant d'une observation de W.H Armisted suivie de travaux de S.D.Stookey .Le premier avait observé des changements de couleur de verres contenant un précipité de AgCl. Le second, en réduisant la taille des particules de AgCl, a réussi à conserver la transparence du verre et, en les dopant avec du cuivre (agissant en photo sensibilisant), il a obtenu l'effet photochromique maintenant bien connu. La transformation de Ag⁺ en argent métallique ressemble à la réaction qui se produit sur un film photographique. Il est à noter que le degré d'assombrissement dépend des vitesses relatives des deux réactions : la photo réduction d'Ag⁺ et l'oxydation d'Ag. La première dépend de l'intensité de la lumière, la seconde de la température. Ainsi, pour un éclairage donné, l'assombrissement diminue lorsque la température augmente. Cette caractéristique rend difficile l'emploi de ce verre dans d'autres applications, celles du bâtiment par exemple [7].

I.3.8 Verres fluorés

La capacité de BeF₂ de former un verre analogue à SiO₂, est connue depuis longtemps et ne représente qu'un intérêt théorique. Par contre, les verres à base de ZrF₄ découverts en laboratoire en 1974 ont rapidement attiré une attention très grande pour des raisons technologiques. Pour obtenir un verre on doit combiner le ZrF₄ avec d'autres fluorures. Une composition connue sous le nom de ZBLAN est 55% ZrF₄18% BaF₂,5% LaF₃ ,4% AlF₃, 18% NaF. Outre ZrF, il existe au moins trois autres « formateurs » de verres fluorés : AlF₃, GaF₃, et InF₃ [7].

Le grand intérêt de ces verres est que le seuil d'absorption IR est repoussé au-delà de 6µm (puisque, comparativement aux silicates, les liaisons plus faibles formées entre atomes plus lourds vibrent à une fréquence plus basse), on peut espérer développer des fibres optiques utilisant les plus grandes longueurs d'onde.

Une particularité des verres fluorés et leur utilité comme verre laser. Ayant déjà des lanthanides dans leur composition (quelques pourcent), il n'y a pas de problème de dopage. [8].

I.3.9 Verres de chalcogénures

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes. On les appelle verres chalcogénures. D'une manière générale la structure locale de ces verres peut

être décrite, soit comme un alliage désordonnée des éléments, soit comme un arrangement des unités chimiques ordonnées.

Les verres chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO₂ et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) .

Les verres Ge-As-Si sont susceptibles d'applications acousto-optiques comme modulateurs et défecteurs de faisceaux infrarouges à cause de leur indice de réfraction élevée et de faibles pertes acoustiques. Il en est de même des verres Ge-As-Se. [10].

I.3.10 Verres métalliques

Les verres métalliques sont des matériaux relativement récents, produits depuis 1960 sous forme de rubans d'épaisseur environ 0,1 mm par trempe sur roue (*melt spinning* en anglais) puis depuis environ 20 ans sous forme massive. Ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, liées à leur structure amorphe, et font l'objet d'intenses recherches, aussi bien par des approches théoriques qu'expérimentales.

Les premiers travaux sur les verres métalliques datent de la fin des années 1950 et ils sont l'œuvre d'un chercheur du Caltech « Pol Duwez », qui a découvert le moyen de refroidir uniformément un métal à la vitesse vertigineuse de 1.000.000 K par seconde. En une durée aussi brève, les atomes de l'alliage n'ont pas le temps de former un réseau cristallin mais adoptent une structure désordonnée, vitreuse donc, rappelant celle des liquides. Les matériaux obtenus possèdent alors des propriétés remarquables.

Ils peuvent être plus résistants que le titane, plus élastiques que la céramique tout en présentant une excellente résistance à la corrosion et à l'usure ainsi qu'une bonne biocompatibilité. En outre, ils fondent à basse température (400 K environ) et peuvent être moulés aussi facilement que le plastique. Toutefois, parce qu'ils ne conduisent pas facilement la chaleur, il est difficile d'obtenir autre chose que des rubans métalliques de faible épaisseur. [7].

I.4. Propriétés des verres

Le verre est un matériau que l'on rencontre de plus en plus dans la vie courante. Il convient donc de connaître ces propriétés afin de pouvoir l'utiliser de manière ingénieuse

I.4.1 Propriétés rhéologiques

La rhéologie est une science qui étudie les phénomènes de déformation et d'écoulement des solides et des fluides sous l'action des forces extérieures (mécaniques). Les verres par leur structure possèdent un comportement rhéologique très complexe. En effet aux

températures très élevées les verres ont les propriétés de liquide visqueux et à des températures inférieures à

T_g , la cohésion est grande, ils ont l'apparence d'un solide élastique. [6]

I.4.1.1 La viscosité du verre

Le verre est un liquide en surfusion qui n'a pas de point de fusion défini comme dans le cas des métaux. Ainsi il se ramollit au fur et à mesure de l'augmentation de la température passant par différents domaines de viscosité, celui étant pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend de la nature et la structure du verre. Le phénomène de viscosité est lié avec les forces de frottement entre deux couches de n'importe quel corps. La cause de la viscosité est la transition des particules d'une couche à une autre.

La viscosité a la même mesure que la force (en dynes) qu'il faudrait appliquer à 1cm^2 d'un feuillet du fluide considéré pour le déplacer à une vitesse uniforme de 1cm/s par rapport à un autre feuillet parallèle situé à 1cm du précédent [6].

Tableau I.2 : Valeurs de viscosité pour les différents régimes d'élaboration et de traitement du verre selon PAVLOUCHKINE [6].

Viscosité (Pa.s)	Les points (procédés)
$10^{19} - 10^{20}$	A Température $18-26^\circ\text{C}$
$10^{13.5}$	Température < Température de recuisons
$10^{12.3}$	Température de transformation T_g
10^{12}	Température > Température de recuisons
$10^7 - 10^8$	Bombage
10^7	Combage
$10^{6.6}$	Température de ramollissement
$10^4 - 10^7$	Pressage
$10^3 - 10^6$	Laminage
103	Etirage (procédé fourcault)
$10^2 - 10^{2.5}$	Fabrication manuelle
$10^{1.5}$	Température des liquides
30 - 40	Coulage
10	Température > Température d'élaboration

La viscosité est un paramètre très important dans le processus d'élaboration du verre. En effet la viscosité conditionne le mode de fabrication des verres industriels celle-ci étant un point primordial. Lorsque la température augmente la viscosité diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement et enfin plus lentement pour atteindre, aux températures de fusion une valeur de 10^{12} poises. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à haute température le pouvoir de mobilité des éléments structuraux est grand et les forces de liaison tendent à se rompre. Le verre à la température de fusion, la rupture des liaisons est semi totale et qui croit

progressivement avec l'énergie thermique, ainsi il apparaît des fragments de dimensions relativement élevées d'où les déplacements sont limités et ainsi une viscosité élevée. Inversement par refroidissement des liaisons se referment progressivement et la viscosité augmente [3].

La figure I.4 résume la variation de la viscosité en fonction température.

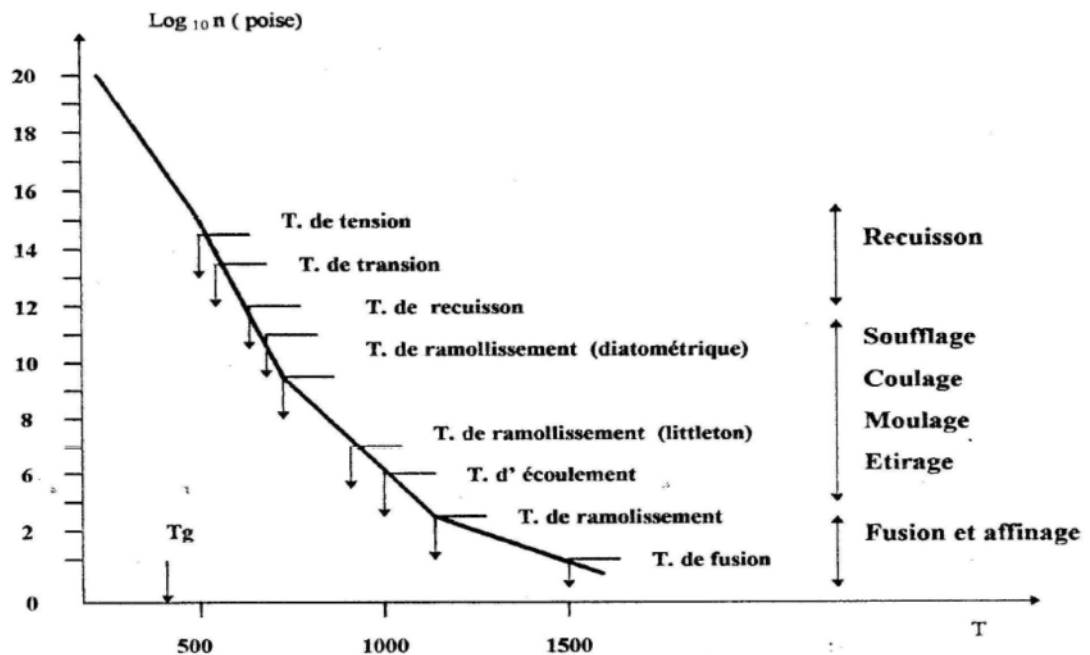


Figure I.4 Variation de la viscosité en fonction de la température [3].

L'allure thermique de la viscosité est une caractéristique importante dans le processus d'élaboration du verre puisque c'est elle qui détermine le régime de fusion, le recuisson et le mode de façonnage. Cette courbe est caractérisée par la formule suivante :

$$\eta = A \cdot e^{E_n/RT} \quad (\text{I.1})$$

Avec : $A = N \cdot h / V$, Cette formule est valable pour le domaine $[T_g - T_f]$.

A : Constante qui dépend de la composition chimique du matériau ;

N : Nombre d'Avogadro ;

h : Constante de Plank ;

V : Volume molaire du corps ;

E.N : Energie libre d'activation d'écoulement du verre en [Kj /mol] ;

R : constante universelle des gaz, $R = 8.32$ [J/ mol.K]

T : Température en [K] ;

D'autres formules ont été élaborées afin d'approcher au maximum la dépendance de la

viscosité en fonction de la température.

- **Equation de TAMMAN- FOGEL – FULCHER**

$$\text{Log } \eta = A + B (t - t_0) \quad (\text{I.2})$$

Cette formule est valable est précise dans l'intervalle de viscosité

Avec

A, B, T₀ sont déterminés expérimentalement en mesurant trois valeurs de viscosité ;

A, B: Constantes qui dépendent de la composition chimique du matériau ;

T : Température en [k] ;

t : temps en [s].

- **Equation d'EUSTROPIEV**

$$\eta = A e^{(E_0/T^2)} \quad (\text{I.3})$$

L'énergie d'activation du flux visqueux est la puissance nécessaire pour former les vides et défauts dans la structure du verre et des particules par rapport aux autres dans les vides.

Avec

E₀ : Energie d'activation en [Kj/mol]

A : Constante qui dépende de la composition chimique du matériau

T : Température en (k).

I.4.1.2 La tension superficielle

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

On la définit comme suit:

Une particule située à l'intérieur d'un corps est attirée par toutes les particules voisines, si bien que la résultante est nulle. Si au contraire cette particule se trouve à la surface, il n'y a pas de force de ce côté et il s'en suit une force résultante dirigée vers l'intérieur, pour amener une particule de l'intérieur à la surface, il faut fournir un travail déterminé, les corps ayant une grande surface ont une énergie plus grande et ont tendance à prendre une énergie plus faible en diminuant la surface, les liquides prennent ainsi la forme sphérique.

L'agrandissement d'une particule suppose le transport de particules depuis l'intérieur vers l'extérieur, ce qui exige par conséquent une dépense d'énergie : l'énergie nécessaire pour former une nouvelle surface de 1m² est dite énergie libre superficielle, elle a pour unité [j/m²]. En général, la notion de tension superficielle est mesurée en N/m est plus courante [3].

$$\sigma = A / S \quad [\text{j/m}^2] \quad (\text{I.4})$$

La diminution de l'énergie superficielle n'a pas seulement lieu physiquement par changement de la forme de la surface mais il peut y avoir aussi une influence chimique par le fait que se rassemblent les particules qui sont liées à l'intérieur par des forces moindres [3].

I.4.2 Propriétés mécaniques des verres

I.4.2.1 Résistance mécanique

Le verre est caractérisé par sa grande dureté liée aux fortes liaisons atomiques du réseau tridimensionnel de silice. L'absence de plasticité à grande échelle dans le verre empêche toute adaptation du matériau aux efforts locaux. Par conséquent, il n'y a pas d'arrangement moléculaire à la pointe des fissures. C'est pourquoi la résistance mécanique est gouvernée en particulier par les défauts de surface. C'est l'une des raisons qui fait que le verre est vulnérable aux agressions extérieures [11]. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer aux faibles valeurs de la résistance mécanique, On cite :

A - Défaut de surface

Ces défauts réduisent considérablement la résistance des produits verriers. Ceci peut être expliqué par le fait que [12].

- La plupart des fractures sont initiées à partir de la surface du verre.
- Avec des échantillons dont la surface n'a pas été en contact avec d'autres objets durant la fabrication ou ultérieurement, de hautes valeurs de résistance peuvent être atteintes et la dispersion des valeurs expérimentales peut être réduite à environs (1 à 3)%.

Lorsque la couche superficielle d'un objet verrier fabriqué ordinairement est éliminée (exemple par attaque à l'acide fluorhydrique), la résistance mécanique sera fortement améliorée.

Le renforcement est dû à la réduction de la longueur des fissures et à l'arrondissement de leurs bouts [11].

Suivant leurs origines, les défauts de surface peuvent être divisés en quatre groupes [12] :

1. Grandes fissures causées par des endommagements mécaniques

Les endommagements mécaniques sévères (rayage, impact,...) causent la formation de fissures superficielles de profondeur de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres détectables au microscope optique ou même à l'œil nu, et qui diminuent la résistance à des valeurs inférieures à 60 MPa.

2. Fissures microscopiques

Ces défauts proviennent durant la formation du verre ou durant son contact avec d'autres objets. Leur densité s'élève à plusieurs centaines, ou même parfois à quelques dizaines de milliers par centimètre carré. Ils réduisent la résistance des verres ordinaires aux valeurs courantes de 60 à 90 MPa [13].

3. Particules adhérant à la surface

Les particules microscopiques de poussière et les impuretés qui adhèrent à la surface du verre à des hautes températures représentent des points d'affaiblissement à ne pas négliger. Les fissures ne sont pas introduites directement, mais il semble que ces particules peuvent cependant jouer le rôle de point d'initiation de la fracture. Ces particules sont plus dangereuses dans le cas où elles ont un module d'élasticité ou un coefficient de dilatation différent de ceux du verre. Ces défauts sont responsables de l'affaiblissement, le plus souvent, des produits de haute résistance.

4. Changement dans la surface du verre

La résistance mécanique du verre est influencée par la couche superficielle qui a une composition, une structure ou des propriétés mécaniques ou thermiques différentes. Les causes possibles peuvent être une cristallisation superficielle, des réactions chimiques..., durant la fabrication ou les traitements.

B - Défauts en masse

En plus des défauts de surface, le verre peut contenir en masse plusieurs inhomogénéités et défauts structurelles (vides, infondés, cristaux, particules étrangères,...). Ils peuvent réduire la résistance même plus que les microfissures superficielles courantes car ils peuvent mener à des contraintes localisées très importantes [12].

C - Contraintes internes

Les contraintes résiduelles distribuées irrégulièrement et résultant d'un refroidissement incontrôlé, peuvent réduire la résistance mécanique des objets en verre. Dans certains cas, les contraintes sont si hautes qu'en présence de défauts critiques (en surface), il peut y avoir une destruction spontanée de l'objet. Le verre subit dans la plupart des cas à une opération de refroidissement très lent appelée recuit pour minimiser au maximum ces contraintes [13].

I.4.2.2 Ténacité

La ténacité à la rupture KIC permet de caractériser l'aptitude que possède un matériau à résister l'initiation et à la propagation des fissures. L'introduction d'un tel paramètre en résistance des matériaux est très importante, car sa connaissance permet d'évaluer la taille des

défauts critiques. C'est-à-dire la taille maximale acceptable peut avoir un défaut apte à la croissance [12]. Pour un verre silicosodocalcique, par exemple K_{Ic} varie de 0,7 à 0,9 MPa/m.

I.4.2.3 Dureté

La dureté en général est la résistance d'un solide à la pénétration d'une pointe, d'une bille d'un outil, c'est à dire à la déformation de la surface.

Dans l'industrie verrière, la dureté est une des propriétés les plus importantes, c'est une grandeur qui nous détermine les verres durs et les verres tendres. Pour différencier les verres à faible coefficient de dilatation qui se ramollissent à température élevée (verres durs), des verres à coefficient de dilatation élevée (supérieur à $50 \cdot 10^{-7} \text{ k}^{-1}$) qui se ramollissent à température relativement basse (verres tendres).

Le classement des verres, au point de vue de la dureté dépend de la méthode d'essai. Ces différentes méthodes : rayure, abrasion, empreinte reposent sur des principes différents, elles conduisent donc à des résultats qui ne sont pas comparables. D'autres essais tel que celui du célérimètre ont été faits pour établir un classement plus précis. Ce classement se base soit sur la valeur de la force nécessaire pour créer une rayure de dimension donnée, soit sur les dimensions d'une rayure créé sous l'effet d'une donnée [3].

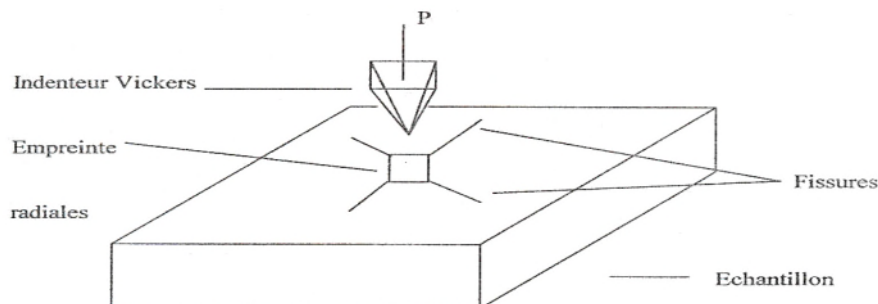


Figure 1. 5 : Empreinte produite par l'indenteur Vickers [13].

I.4.2.4 Elasticité

Un corps est dit élastique si sous l'action d'une sollicitation, il engendre une déformation réversible dite élastique. Celle-ci disparaît par suppression de cette force appliquée. La loi de Hooke stipule que la déformation ε est proportionnelle à la contrainte appliquée σ :

$$\sigma = M \cdot \varepsilon \quad (\text{I. 5})$$

Où M : coefficient de proportionnalité, généralement appelé module.

Le comportement d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité E appelé aussi module de Young et par le coefficient de Poisson [13].

I.5 Propriétés chimiques des verres

Les verres de silicate se classent parmi les matériaux commerciaux les plus inertes chimiquement. Ils ne réagissent avec presque aucun liquide ou aucun gaz aux basses températures (inférieures à 300°C), sauf à l'acide fluorhydrique et faiblement avec l'eau [13].

I.5.1 Durabilité chimique

L'expression « durabilité chimique » fait référence à la corrosion produite par l'eau, les atmosphères humides et les agents chimiques en général.

Pour un verre, elle exprime sa résistance à la dégradation dans les solutions aqueuses. Cette grandeur est généralement rapportée à l'unité de surface de matière par unité de temps. Les tests de corrosion sont adaptés à la fonction du verre.

Mais en général, on exprime la perte en masse de l'échantillon par unités de temps et de surface.

La cinétique d'attaque dépend fortement de la température. Il a été montré que l'attaque chimique est environ 10 fois plus forte pour une élévation de température de 20°C et que des verres tout à fait stables à la température ambiante peuvent ainsi subir des dommages considérables à 100°C [13].

I.5.2 Action des bases et des acides

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

Les acides, par contre, accélèrent l'enlèvement de l'alcali superficiel, mais réduisent l'action de la solution sur le réseau silicique. Seuls l'acide fluorhydrique et ses sels acides dissolvent énergiquement les silicates qui jouent le rôle essentiel dans l'attaque du verre [13].

I.5.3 Action de l'eau

Les liaisons entre les tétraèdres de silicates sont très stables. Mais, en présence d'eau, la rupture des unités tétraédriques diminue considérablement. Celle-ci est due à l'interaction entre les molécules d'eau et les liaisons silicium-oxygène. L'eau est capable d'électrolyser le verre. Il se forme à la surface du verre un gel de silice qui peut retenir les ions alcalins se formant sur le verre. Ce dernier se place dans les conditions d'une attaque alcaline qui est faible mais, qui peut dans certains cas provoquer des problèmes [13].

Le processus se déroule de la façon suivante : une molécule d'eau se glisse d'abord dans la fente et se trouve absorbée à la pointe de la fissure. L'oxygène de la molécule d'eau se lie avec le silicium, et l'hydrogène se lie avec l'oxygène de la silice. Il y'a donc formation de groupes silanoles adjacents Si-OH [13].

I.6 Propriétés optiques des verres

I.6.1 Transmission optique

Lors de l'incidence d'une onde lumineuse sur surface diélectrique (verre), il apparaît en même temps que l'onde réfléchie, une onde transmise. La transmission est caractérisée par un facteur A qui est le quotient des intensités des ondes transmises et incidentes :

$$A = I_t / I_i \quad (\text{I.6})$$

I_t : intensité transmise.

I_i : intensité incidente.

1.6.1.1 Transmission dans l'Ultraviolet

Le verre de silice a une bonne transmission dans l'ultraviolet grâce à ses oxygènes fortement liés. La transparence dépend aussi des faibles teneurs en impuretés ou des éléments colorants [13].

1.6.1.2 Transmission dans le visible

Les verres constitués par des modificateurs de réseau vitreux (alcalins ou alcalinoterreux) sont complètement incolores dans la région visible du spectre. Pour les faibles épaisseurs, le facteur de transmission de la plupart des verres plats présente à peu près la même valeur dans toute l'étendue du spectre visible. Il est voisin de 92% (figure 1.6). L'augmentation de l'épaisseur réduit la transmission optique. Les pertes par réflexion représentent environ 8% sur les deux faces d'une feuille de verre [13].

1.6.1.2 Transmission dans l'infrarouge

La limite de transmission du côté des grandes longueurs d'onde se trouve au environ de 5 μm , qui est une conséquence de la présence d'un fort pourcentage de SiO_2 sous forme de groupement Si-O. Le verre devient complètement opaque à partir de cette valeur.

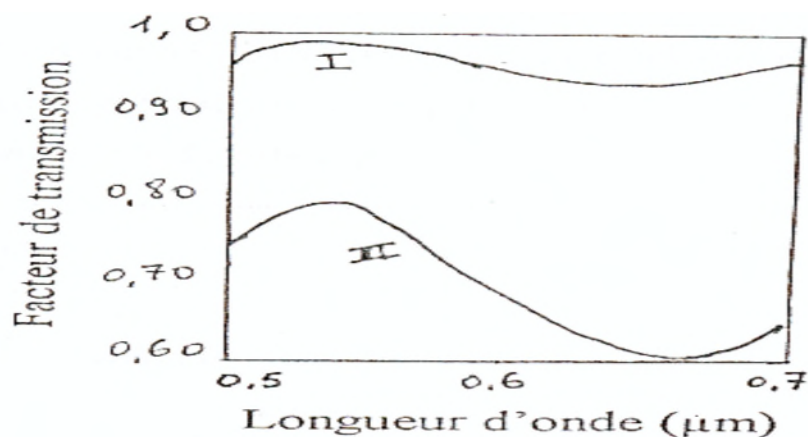


Figure 1.6 : Courbes de transmission d'un verre sodocalcique clair (I: épaisseur 1 cm, II: épaisseur 10 cm) [13].

I.6.2 Pertes par absorption

En faisant le bilan énergétique, on constate qu'une partie de l'énergie incidente est perdue. L'une des causes de cette perte est l'absorption: quelques photons cèdent leurs énergies au milieu. Cette énergie participe au réchauffement ou à l'ionisation des atomes [13].

I.7 Propriétés électriques des verres

Un corps est électriquement conducteur si les électrons ou les ions libres à l'intérieur de ce corps permettent le transport de courant. Cette propriété est caractérisée par la conductivité électrique volumique (G) qui représente la conductance d'un corps cylindrique de section 1 cm^2 et de longueur 1 cm . La valeur inverse de (G) est la résistivité électrique volumique (ρ).

Au point de vue de leurs structures, les verres sont formés d'un réseau dans lequel s'insèrent les cations modificateurs. Puisque ceux-ci avant tout les ions alcalins, sont liés dans le réseau surtout de façon ionique, ils ont une certaine mobilité, si bien que les verres possèdent une faible conductivité électrique. Il avait été constaté depuis longtemps que la loi de Faraday était ainsi observée.

I.7.1 Influence de la composition

La conductivité dépend d'une manière complexe de la composition, les études les plus récentes sur un verre $\text{Na}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ par ENGEL et TOMAZAWA ont donné pour conductivité volumique à une valeur de 0.5 et ainsi ils ont montré que la diffusion de Na dans ces conditions était indépendante des champs électriques. Si un verre ne contient pas de modificateur de réseau, il doit posséder une conductivité très faible.

Pour le verre de B_2O_3 pur, on devrait s'attendre aussi à une résistivité très élevée. En passant au verre de silicates alcalin on constate alors que deux facteurs agissent sur la conductivité, la force de liaison des ions dans le réseau et leurs dimensions.

L'introduction de l'ion K^+ suit conduit à la mise en évidence de l'influence de la température sur la conductivité électrique.

Généralement F augmente faiblement dans l'ordre de Li- Na - K- CaO consolide la structure et conduit de ce fait à une forte augmentation de la résistivité.

I.8.2. Effet de la température

L'interprétation de la formule qui suit conduit à la mise en évidence de l'influence de la température sur la conductivité électrique.

$$\ln x = A(E_x/RT) \quad (\text{I.7})$$

E_x : l'énergie d'activation de la conductivité électrique ;

A : Une grandeur en fonction de la température ;

X : variation d'effet de la température ;

T : température en (k)

L'idée que les mobilités et par conséquent la conductivité électrique ainsi l'influence de la température est principalement déterminée par l'énergie d'activation, pour les verres habituels elle est de l'ordre de 80kj/mole. Cette énergie est déterminée par le franchissement de la barrière de potentiel [3].

CHAPITRE II PROCEDES D'ELABORATION DES VERRES

Ce chapitre comporte les procédés d'élaboration des verres au niveau de l'usine Mediterranean Float Glass (MFG) implantée à Larbaa (Blida). Trois procédés d'élaboration spécifiques à trois types de verre (plats, feuilleté et à couches) sont reportés. Le traitement des matières premières ; essentiellement le sable ; et la formulation des verres sont aussi reportés dans ce chapitre.

II.1 verre plat

II.1.1 Traitement du sable brut

Le sable est le constituant majoritaire dans la composition du verre a des proportions massiques avoisinons les 60% en masse de la composition globale du mélange vitrifiable, il doit titres au moins 99,30% en silice (SiO_2) qui est l'oxyde formateur du réseau de verre, avant toutes utilisation de sable brut celui ci est soumis a une série de traitement.

Pour assurer un sable conforme, MFG veille à traiter son sable elle-même, en prévenance de AIN OUSSERA le sable est acheminé dans des camions sous sa forme brut et stocker dans des dépôts prêt pour des traitements ultérieurs.

Le premier traitement subit par le sable est le tamisage, celui-ci est acheminé de puis son lieu de stockage sur des tapis mobile en suit il est déverser sur un tamis d'ouverture de 5mm supporter sur un dispositif vibrons (pour accélérer le passage de grains inferieur a 5mm), une quantité d'eau bien déterminer vient s'ajouter a cette procédure a fin d'éviter l'entassement du sabla au fond du dispositif. Dans cette premier opération il y'a lieu d'éliminer tout graus caillou, du bois et autre impuretés.

Dans le second processus de traitement, le sable va subir une attrition (l'attrition consiste à brasser très énergétiquement le sable par vois humide afin de détacher toutes particules fine coller au sable tel que l'oxyde de fer et la boue.), Cette étape d'agitation intense imposée aux particules requière, en sortie, une étape d'hydrocyclonage afin d'éliminer la fraction libérée.

Ensuite le sable subira un deuxième tamisage dans le quel, il passe a travers des émailles de 0,5mm.

L'hydrocyclonage est un procédé de séparation, son principe repose sur l'injection tangentielle, sous pression, d'un mélange de sable et d'un liquide dans la partie cylindrique de l'hydrocyclone.

C'est la force centrifuge appliquée à ce mélange qui induit une séparation entre les particules dans les parties cylindrique et conique de l'hydrocyclone. Les particules les plus

grossières et les plus denses (la boue) sont évacuées vers la sous verse (le fond du cylindre), tandis les plus fin et les moins denses sont évacuer en surverse (ver le haut de l'hydrocyclone).

Pour un dernier traitement, qui est celui d'éliminer les oxydes de fer, le sable est forcer a travers des canaux appeler « spirale » dans un mouvement rotationnelle descendant, les grains de sable pur continue de descendre ver le bas du dispositif, tendit que les oxydes de fer en tendance à se diriger ver le centre de celui-ci et ils y seront piéger. Et pour perfectionner l'opération, des aimants son placer en avale de l'installation pour un bon captage des oxydes.

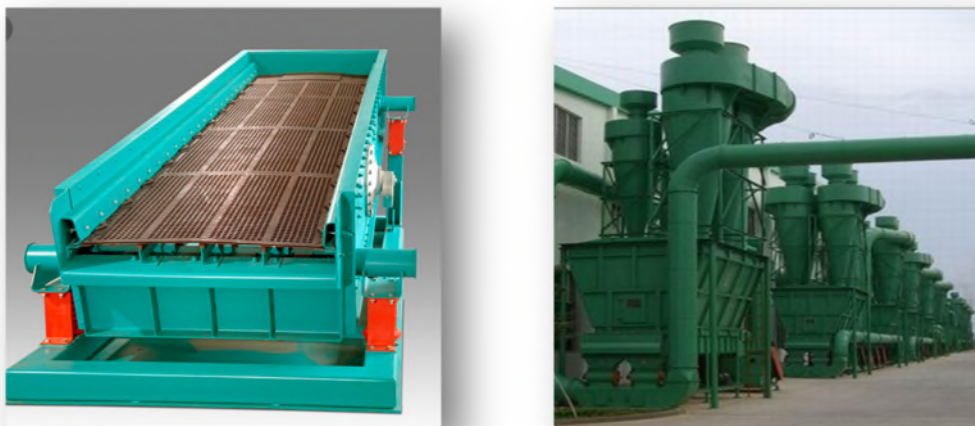


Figure II.1: Présentation du tamis vibrant (a) et de l'hydrocyclone (b) de l'entreprise MFG

II.1.2 Préparation du mélange verrier

Les matières premières sont stockée dans des silos conditionnés de telle manière qu'aucune pollution ni transformation (hydratation) ne soit possible, sont reprises puis pesées pour constituer le mélange vitrifiable.

Les poids tiennent compte du degré d'humidité des matières premières pour que les poids des différents oxydes soient constants. En ce qui concerne le sable dont l'humidité est variable, la teneur en eau est mesurée au niveau de la bascule à l'aide d'une sonde neutronique. L'indication est transmise au calculateur qui détermine le poids nécessaire.

Une fois pesées, les matières premières sont acheminées vers un malaxeur pour obtenir une masse homogène constituant le mélange vitrifiable. Le but de l'homogénéisation est de faciliter les réactions chimiques intervenant au niveau de la fusion, d'accélérer ainsi cette dernière et de permettre l'obtention d'un produit final lui aussi homogène.

Le temps nécessaire pour la réalisation du mélange dépend des facteurs suivants :

- Type de mélangeur (principe et équipement)

- Vitesse du mélangeur
- Capacité du mélangeur et pourcentage de remplissage
- Caractéristiques des matières premières à mélanger (granulométrie, humidité, etc...).



Figure II. 2: Malaxeur de matières premières.

Le mélange s'effectue en deux temps :

- Mélange des matières sèches
- Mélange des matières humides

En effet, une addition d'eau est nécessaire pour éviter une ségrégation (ou séparation des grains) du mélange vitrifiable en particulier lors du transport de ce dernier vers le four. Toutefois, des précautions sont à prendre compte-tenu de la présence de carbonate de sodium. En effet, pour être efficace l'eau doit être libre; or le carbonate réagit avec cette dernière pour former des hydrates dont la constitution est fonction de la température :

- $T^{\circ}\text{C} < 32^{\circ}\text{C}$
- $32^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C} < 35,5^{\circ}\text{C}$
- $T^{\circ}\text{C} > 35,5^{\circ}\text{C}$

Il faut donc éviter la formation de l'heptahydrate et du décahydrate, et par conséquent travailler à des températures supérieures à $35,5^{\circ}\text{C}$. Dans la pratique et par mesure de sécurité, MFG opère à environ 38°C - 40°C .

Ceci est obtenu par addition de vapeur pendant la phase de mélange humide. Dans le cas où cette température minimum n'est pas respectée, l'homogénéité de la composition se dégradera pendant le transport.

Il ne faut pas pour autant oublier la géométrie des transporteurs, la multiplication des jetées (chute des produits) affectant elle aussi l'homogénéité.

Le taux d'humidité retenu doit être voisin de 4 %.

Les temps de mélange sec et humide doivent être déterminés en fonction du malaxeur, sachant qu'il existe un temps optimum pour lequel l'homogénéité obtenue est la meilleure.

Tableau II.1 : Paramètres contrôlés lors du malaxage :

Paramètres du mélange	Temps de mélange (s)	Temps de mélange sec (s)	Volume d'eau (l)	Température d'eau (°C)	Temps mélange humide (s)	Humidité Du mélange (%)
	155	125	220	90	30	4.2

II.1.3 Elaboration du verre plat par la technique float

II.1.3.1 Bout chaud

A. Procède de fusion et description du four

Le four de fusion du verre est un équipement principal de production de verre flottant, il occupe une place importante dans les équipements de trois grands régimes thermiques.

Le four utilisé par le complexe MFG est un four régénératif à flamme transversale d'une longueur de 63 m et de 30 m de largeur, de chaque côté du four on trouve 7 brûleurs qui travaillent en alternance (assurer l'homogénéité du verre sur toute la surface du four), et de 7 chambre de régénération d'air. Construit en briques réfractaires et renforcé par une structure métallique externe, avec une durée de vie de 10 à 12 ans, un four type contient jusqu'à 2000 tonnes de verre fondu à 1 550 °C. D'une profondeur de 1,5 mètre pour les verres blancs, la cuve est alimentée à l'entrée avec la composition par la trémie d'enfournement. Cette extrémité de la cuve constitue la zone de fusion. Elle est chauffée par des brûleurs alimentés au gaz naturel.



Figure II.3 : Four de fusion

Le verre fondu est affiné et homogénéisé dans la zone d'affinage (l'affinage consiste à chauffer le mélange vitrifiable à plus de 1550°C dans le but de libérer les bulles de gaz prisonnière de dans la masse en fusion) en suite conditionné à température contrôlée dans lieu dit bassin de repos, avant d'arriver au bain d'étain.

Pour assurer un bon fonctionnement, le four est équipé d'un dispositif automatique de mesure, d'enregistrement, de régulation de pression, de niveau de verre, d'un système de minuterie et d'inversion automatique de flamme sachant que le cycle d'élaboration s'effectue en continu.

Tableau II.2 : Paramètres requis pris en considération lors de la fusion

Température pyromètre optique (°C)				Pression (Pa)			Débit d'air (m ³ /h)	Débit de gaz (m ³ /h)
Collier des brûleurs		Zone de fusion		Région d'enfournement	Zone de fusion	Bassin de repos	35453	4820
Droite	gauche	Droite	gauche	133	3	7		
1420~1430		1560~1570						

Les fumées sont évacuées par tirage naturel par une cheminée. Pour protéger l'environnement, les fumées passeront par un équipement de dépollution à tirage forcé conçu en fonction de la réglementation locale.

B. Procède de formage et description du bain d'étain

Le processus de formage consiste à étirer ou à comprimer mécaniquement la pate de verre tout en la solidifiant par refroidissement contrôlé.

En absence de toutes contraintes extérieures, le verre s'étalerait en formant sur l'étain liquide un ruban d'épaisseur naturelle de 6,5 mm. Le verre, a une température de 1100°C, se déverse régulièrement sur l'étain en fusion grâce a un système de régulation de débit appelé « tweel ». La densité du verre lui permet de flotter sur l'étain, le verre et l'étain ne réagissent pas entre eux et reste séparé, leur résistance mutuelle a l'échelle moléculaire rend le verre parfaitement lisse.

Le bain est un système étanche avec une atmosphère contrôlée composée d'azote et d'hydrogène, il se compose d'une structure en acier, d'une enveloppe métallique supérieur

d'une enveloppe métallique inférieure protégée de l'étain par des briques réfractaires spéciales, et de système de contrôle de la température du ruban de verre et du formage, le bain mesure environ 60 m de long sur 8 m de large avec une vitesse de défilement pouvant atteindre jusqu'à 25 m/min, le bain contient près de 200 tonnes d'étain pur fondu à une température moyenne de 800°C.

L'épaisseur du verre peut varier de 3 à 12 mm pour cela, les dimensions du ruban de verre sont obtenues par l'intermédiaire de forces de compression effectuées par des machines appelées « toprolls » situées sur chaque côté du bain, ces rouleaux dentés accrochent le verre encore liquide sur les rives du ruban et font avancer le verre, si l'on veut obtenir un ruban d'une épaisseur inférieure à 5 mm, le verre est étiré les top-rollers ont alors un angle, dit « positif ». Si l'on veut une épaisseur supérieure à 5 mm, et ce jusqu'à 12 mm, on repousse le verre et les top-rollers ont un angle dit « négatif ». Un programme de contrôle détermine les réglages optimaux du procédé, des résistances électriques regroupées en zone de chauffage, permettent une régulation fine de la température du verre qui est progressivement réduite par des refroidisseurs disposés tout le long du bain, lorsque le verre a atteint les caractéristiques dimensionnelles désirées, le ruban est alors parfaitement plat et ses faces parallèles.

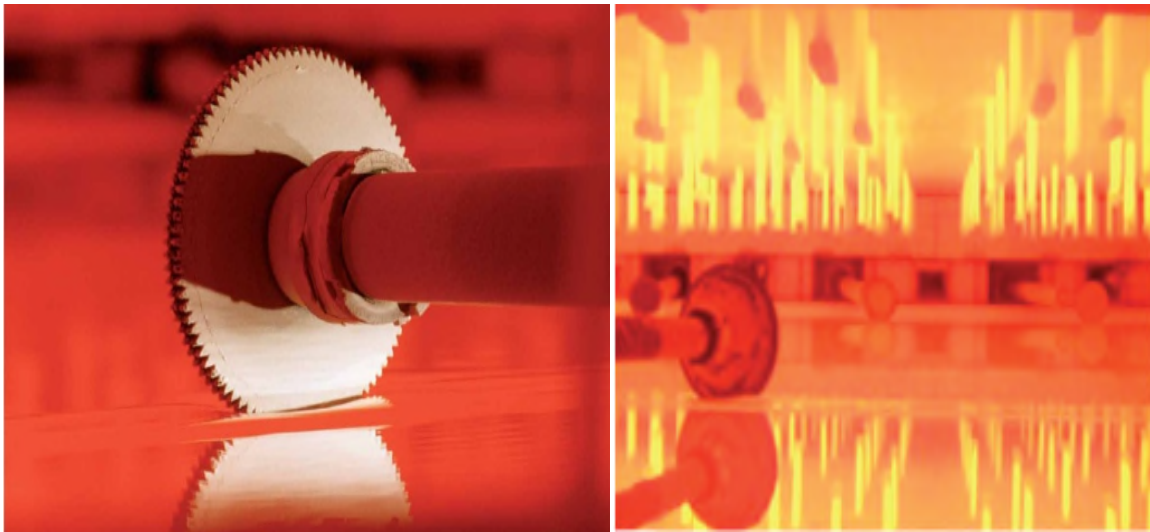


Figure II. 4 : Photo du Top- roller

Le passage du bain d'étain à l'étenderie se fait par le billet d'une machine nommée « Drof box » son rôle consiste à soulever le verre par des rouleaux en escalier pour ne pas toucher la paroi du bain d'étain en même temps est soufflé un gaz SO_2 qui crée un film protecteur pour le verre encore chaud.

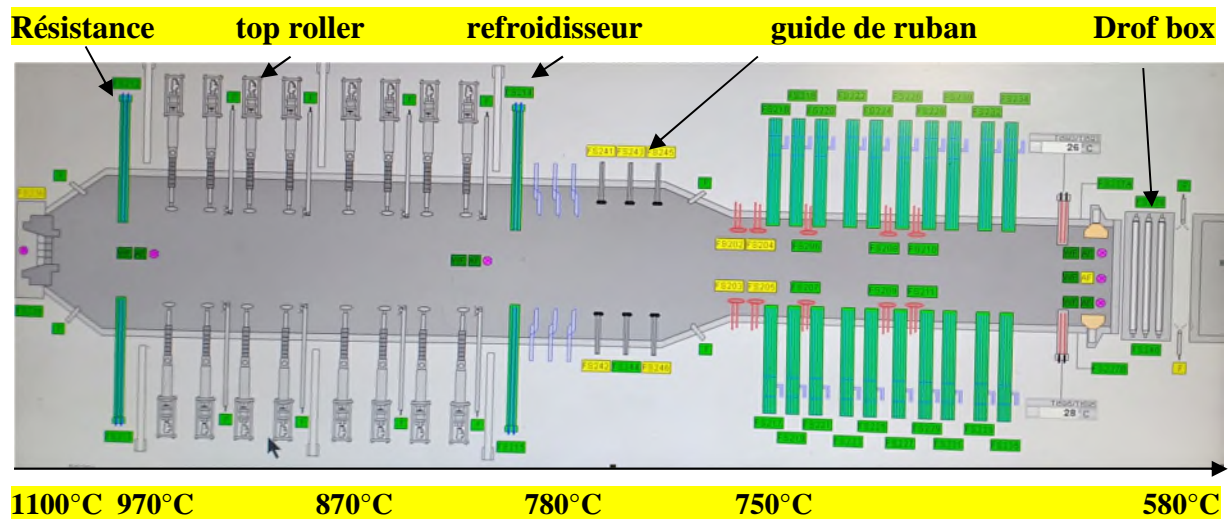


Figure II. 5 : Section de bain d'étain

C. Etenderie

A la sortie du bain d'étain le ruban de verre est soumis à des contraintes physique pour les relâcher, le ruban est soumis à un traitement thermique dans un long four appelé étenderie. Les températures sont étroitement contrôlées dans le sens longitudinal et transversal du ruban.



Figure II. 6 : Photo d'une étenderie

L'étenderie se divise en plusieurs zones A, B, C, D, E et F dans chaque zone un traitement thermique spécifique est infligé au ruban de verre

Tableau II. 3 : Zones de l'étenderie

Zones	Longueur (m)	Procédé thermique	T° du verre (°C)	Structure de la zone
A0	4,42		580	Partie couverte renforcée et profilée
A	18	Convection : courant parallèle –air froid	550	
B1	12	Convection : courant parallèle-air chaud	520	
B2	15		480	
C	20,40	Convection : contrecourant-air froid	380	
D1	10,80	Convection : forcé-air chaud	290	Couvert par des tôles
D2	10,80	Convection : forcé-air chaud	200	
E	6	Naturelle		A l'air libre
F1	8,4	Convection : forcé-air froid	130	
F2	840	Convection : forcé-air froid	90	
F3	10,20	Convection : forcé-air froid	70	
TOTALE	119,02			

II.1.3.2 Bout froid

Le verre arrive au bout-froid à la vitesse de l'étenderie ou il est prit en charge par des rouleaux qui porte des bagues en caoutchouc pour ne pas endommager le verre.

Selon le type, les dimensions des défauts et des formats voulus, le ruban de verre suit un parcours étudié pour être découpé, stocké et acheminé vers le client.



Figure II. 7 : Ligne de découpe longitudinale et horizontale du verre

La figure II.8 résume le parcours du verre dans le bout-froid

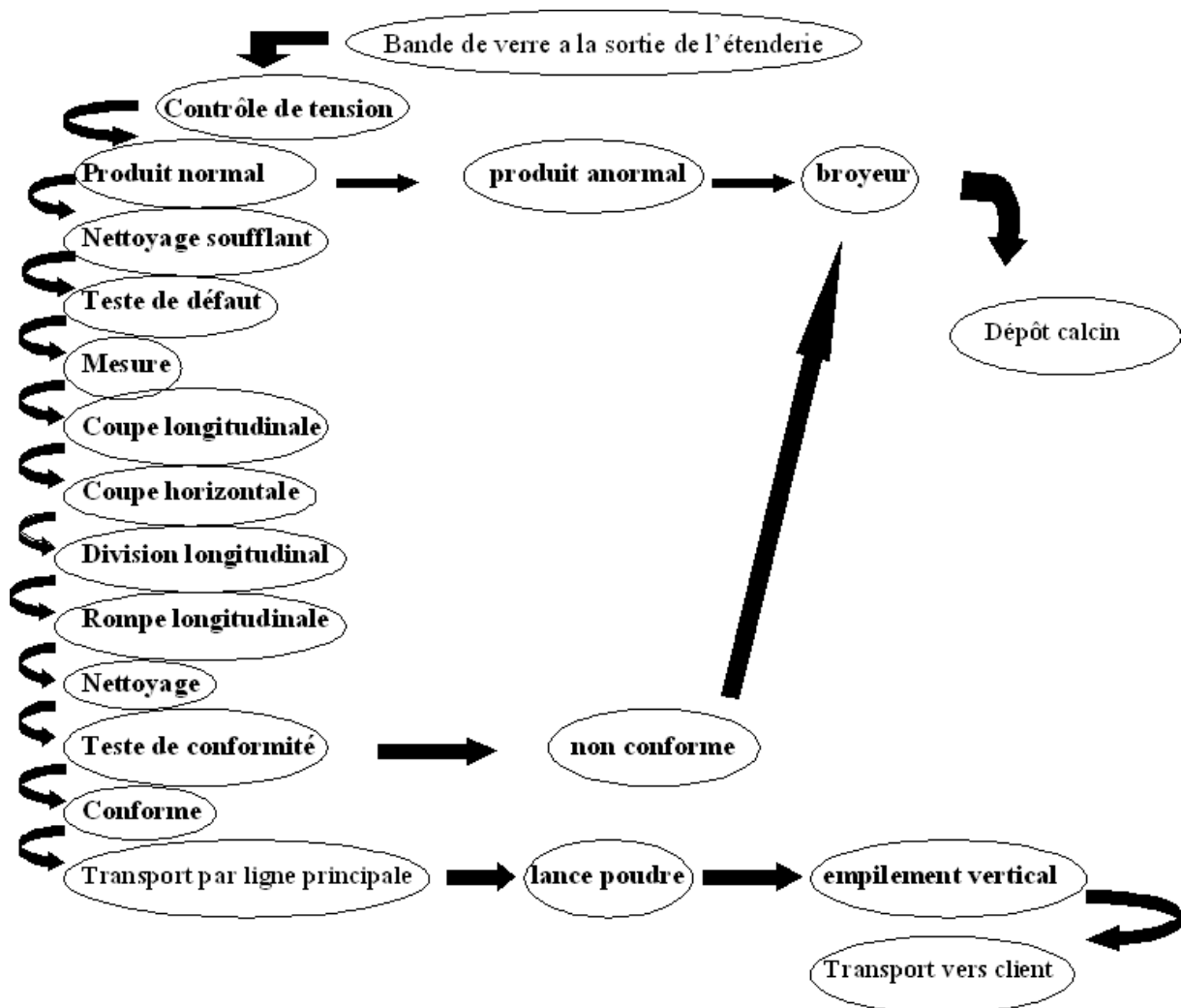


Figure II.8 : Technique du parcours du verre dans le bout-froid.

Le verre plat ainsi produit par MFG sera utilisé comme telle dans divers secteurs notamment le domaine du bâtiment, comme il peut être destiné pour la transformation tel que le verre a couche a faible émissivité thermique, et le verre feuilleté.

II.2 Verre feuilleté

Le verre feuilleté est un assemblage de feuilles de verre et d'intercalaires. Il permet d'adapter la résistance du vitrage en fonction des exigences souhaitées. En effet, en modifiant le nombre ou l'épaisseur de chacun des constituants (verre + film PVB), on obtient un vitrage plus ou moins résistant tout en conférant des performances supplémentaires au produit fini.

Tel que le multi-feuilleté qui est spécialement utilisé pour une protection extrême contre les cassures, heurts et blessures. Il peut également devenir un verre anti-balles.

Le verre est maintenu en place par le film PVB grâce à l'adhérence parfaite obtenue par le traitement thermique sous pression.

II.2.1. Performance

Le verre feuilleté résiste à l'impact lors d'un choc avec un corps étranger, et la fracture se localise au point d'impact sans altérer la visibilité.

L'intercalaire PVB maintient les morceaux de verre en place, ce qui diminue le risque de coupure par les éclats de verre en préservant par ailleurs l'étanchéité de la paroi. De plus, l'énergie résiduelle du corps est absorbée par cet intercalaire lors du choc; le vitrage empêche donc le passage du corps si l'impact n'est pas disproportionné.

- Avantages
 - ✓ Offre une protection contre les blessures ;
 - ✓ Permet une conception esthétique ;
 - ✓ Garantit la sécurité ;
 - ✓ Maitrise les risques de vandalisme ou d'effraction ;
 - ✓ Protège les personnes contre les heurts et les chutes de verre

II.2.2. Principales étapes du processus de fabrication

La ligne de production du verre feuilleté installée au niveau du site MFG est fournie par la société Italienne BOTTERO. Elle est principalement composée de :

A .Déchargeuse à deux cotés

Elle permet de dépiler les feuilles de verre clair réceptionnées de la ligne Float depuis les chevalets (pupitre de verre) vers le convoyeur. Les dimensions de ces feuilles sont données comme suit :

- PLF 6000 x 3210 mm
- DLF (2000-2250-2400-2550) x 3210 mm

Les épaisseurs du verre varient de 3 à 12mm.

Les convoyeurs tournent à une vitesse de 4 à 25m/min synchronisée avec celle de la machine en aval (machine à laver BENTELER).

B .Lavage et séchage du verre

Le lavage du verre est effectué par injection de l'eau sur la surface inférieure et supérieure de la plaque, accompagnée par un brossage rotatif. La vitesse de la machine à laver est ajustable et donc la vitesse des convoyeurs en amont et en aval s'y adapteront.

Afin d'éliminer toute trace de contamination, le lavage est effectué à l'eau adoucie, et le verre est séché soigneusement par de l'air filtré

C. Assemblage

L'assemblage consiste à superposer deux feuilles de verre avec une intercalaire PVB. Afin d'assurer une bonne adhérence du PVB avec le verre, la température de ce dernier ne doit pas dépasser 25°C.

Les étapes d'assemblage sont décrites comme suit :

- Equerrage des plateaux pour assurer une coïncidence des deux feuilles à assembler.
- Transfert du plateau de verre, via une releveuse, vers le tapis d'assemblage.
- Découpe et étalement du PVB.
- Superposition d'un autre plateau sur le précédant par les mêmes étapes.
- Dégazage à froid en activant les deux cylindres presseurs, afin d'échapper l'air existant entre la PVB et le verre.
- Débondage longitudinal et transversal du PVB.

Une fois l'assemblage est effectué la feuille passe à la phase de pré-laminage.

D. Pré-laminage

Le four installé sur le site MFG est composé respectivement de :

- Une zone de préchauffage.
- Une paire de rouleaux presseurs (Calandre N°1).
- Quatre sections d'échauffement.
- Une autre paire de rouleaux presseurs (Calandre N°2).
- 45 éléments chauffants Infrarouges sélectionnables manuellement.

L'objectif est d'effectuer un dégazage des plateaux de verre assemblés.

L'assemblage passe donc par un premier calandrage pour un pré-dégazage, puis chauffé dans la zone d'échauffement et par la suite le plateau passe par un deuxième calandrage pour évacuer complètement l'air emprisonné entre le verre et le PVB et de seller les bords afin d'empêcher la pénétration ultérieure de l'air. La vitesse du convoyeur du four est réglable selon la température du verre souhaitée à la sortie.

E. Empilement et poudrage

L'empilement des feuilles de verre pré-laminé se fait sur des chevalets destinés à l'autoclavage. L'empileuse contient deux racks vers le côté gauche supportant des chevalets en « L ». Ces racks peuvent être sélectionnés en alternance afin d'assurer une continuité des cycles de production vers le côté droit se trouve un support fixe pour chevalet d'intercalaires.

Une fois le chevalet de verre est plein, il est transféré par un chariot transpupitre vers l'autoclave.

F. Autoclavage

L'autoclavage est l'opération finale pour l'obtention de verre laminé. Il s'agit :

- D'effectuer le collage définitif du verre et du P.V.B. à une pression de 12 ± 0.5 bars et à une température de $140\pm 3^\circ$ C. Ceci permet de fluer suffisamment le PVB pour épouser parfaitement la surface du verre et créer l'adhésion.
- Les temps de cycle sont fonction du remplissage (nombre de plaque de verre) et de la topologie de verre feuilleté.



Figure II.9: Photo d'un autoclave

G. Dépilement deux positions, Zone d'inspection et Empilement

La dépileuse permet de transférer les feuilles de verre laminées des chevalets vers les convoyeurs. Ces dernières sont contrôlées visuellement, et grâce à un panneau à lampes, feuille par feuille par un contrôleur qualité sur une table mobile.

Une fois le contrôle effectué, les plateaux de verre sont envoyés à l'empilement. La ligne est composée de deux empileuses, une pour produit fini conforme et l'autre pour le produit présentant des défauts visuels et qui feront objet d'optimisation ultérieure. D'autres

contrôles (tests de durabilité) seront réalisés par échantillonnage afin de vérifier :

- le taux d'humidité dans le verre.
- l'adhérence verre clair-PVB.
- la résistance à l'impact du verre feuillet

II.3 Procédés de fabrication de verre à couches

II.3.1 Définition

Les 'verres à couches' sont des produits verriers de types industriels (généralement des produits élaborés à partir de verre 'float') qui sont revêtus d'une couche mince, en général composée d'oxydes métalliques.

L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 10 nanomètres à 800 nanomètres. Pour optimiser les performances, la couche peut être constituée d'un empilement de Plusieurs sous-couches. Les couches déposées sur les vitrages ont plusieurs rôles : elles agissent sur la transmission lumineuse, le contrôle solaire, le transfert thermique, l'émissivité. En outre, certaines couches peuvent aussi avoir un rôle autonettoyant efficace [14].

II.3.2 Principales étapes du processus de fabrication

La chaleur est transmise par conduction, convection et radiation. Un vitrage simple non traité perd une grande partie de ses propriétés d'isolation à cause de sa radiation d'énergie élevée.

Cette aptitude à rayonner la chaleur est caractérisée par l'émissivité, l'émissivité la plus élevée est celle d'un 'corps noir' pour lequel elle est égale à 1 alors que celle de l'argent métallique poli est 0,02. L'émissivité d'un vitrage simple non traité est comprise entre 0,89 et 0,87. Un vitrage revêtu d'une couche métallique suffisamment mince pour rester transparente à la lumière visible peut être réduite jusqu'à 0,04 [14].

MFG s'ait spécialisé dans la production des verres a couche à faible émissivité thermique, et pour cella elle a adopter la technique PVD (physiquaI vapore déposition). Cette technique consiste en la pulvérisation cathodique, les atomes d'un gaz sont ionisés sous champ électrique élevé et sont projeter sur une cible constituer du matériau à déposer. Les atomes éjectés de la cible se déposent sur le substrat en verre [14].

Le tableau II.4.ce présente les types de verres à couche produit par MFG ainsi que les métaux déposés et leurs épaisseurs.

Tableau II.4 : Types de verres à couche produit par MFG ainsi que les métaux déposés et leurs épaisseurs.

Star S		Star S plus		Refllet	
Métaux	Epaisseur (nm)	métaux	Epaisseur (nm)	métaux	Epaisseur (nm)
Ti	11,1	Ti	10	Ti	37
TiOx	7	TiOx	7,5	-	-
ZnAl	5	ZnAl	4	-	-
NiCr	2,2	-	-	-	-
Sn	20,9	Sn	40,7	-	-
ZnSn	5	ZnSn	5,8	-	-
Ag	17	Ag	19,2	-	-

II.3.2.1 Déchargeuse a deux cotes

Elle permet de dépiler les feuilles de verre clair réceptionnées de la ligne Float. Le premier dépilleur transversal saisi la vitre des chevalets ou des chariots installés des deux côtés pour dépiler automatiquement sur le convoyeur à rouleaux.

C'est au niveau des deux premiers convoyeurs d'angle que sont rajoutées sur la ligne les vitres à dimensions fixe (petit format), à l'aide du dispositif de levage manuel

Les vitres défectueuses peuvent être retirées de la ligne par un convoyeur à rouleaux libres. Les vitres sont transportées vers la machine à laver. Juste avant le dispositif de revêtement (Coater) de plaque supports spécifique vient insérer des vitres de petit format sur la ligne de transport

II.3.2.2 Lavage et séchage du verre

Les feuilles de verre sont lavées avec de l'eau déminéralisée de conductivité inférieure à 5 $\mu\text{S/cm}$. à l'entrée de (coater), ces dernières doivent être séchées soigneusement. Pour protéger et maintenir les vitres dans état propres et sec, une enceinte fermée est installée juste a la sortie de la machine à laver qui se tend jusqu'à l'entrée de (Coater), cette dernière est connectée a un déshumidificateur qui sert à renforcer le séchage de verre avec de l'air sec.

II.3.2.3 Dépôt des couches

A. Aperçu du système

Le dispositif de revêtement par pulvérisation, est conçu pour le dépôt automatisé de couches faible émissivité, contrôle solaire et d'autres revêtements sur du verre plat architectural suivant un procédé de dépôt sous vide.

Les panneaux de verre (vitres) passent horizontalement sur un transporteur à rouleaux pour entrer, traverser et sortir du dispositif de revêtement. Le système fonctionne par chargement /

déchargement discontinu associé à un processus de traitement continu .Un schéma est représenté sur la figure suivante :

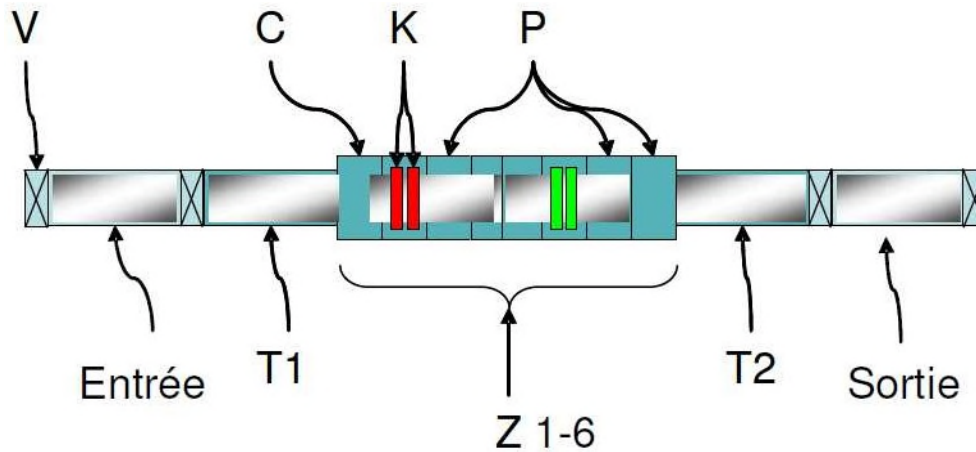


Figure II.10 : Schéma simplifié de la ligne de verre à couche

Avec :

V : Vanne d'acheminement de verre ;

T₁ : Chambre de transfert. ;

Z₁₋₆ : Zone de pulvérisation ;

C : Modules de processus 1-6 ;

K : Cathode de pulvérisation ;

P : Pompe intermédiaire pour l'évacuation du joint. ;

T₂ : Second section de transfert.

B. Principes fondamentaux du processus

• La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique permettant de créer de fines couches. Le matériau de revêtement est retiré d'une cible par bombardement d'ions. Le matériau retiré est déposé sur un substrat.

a. Plasma

Un plasma est requis pour conduire le processus de pulvérisation. Un plasma est un gaz ionisé. Il peut être généré en exposant le gaz à une pression réduite dans un champ électrique statique ou dans un champ alternatif haute fréquence.

b. Pulvérisation

Après l'ignition du plasma, de nombreux ions argon plasma viennent cogner la cible. En

raison de leur large masse, ils présentent une impulsion très élevée. Cette impulsion transfère les atomes sur la surface de la cible, les éjectant un à un ou par agrégats d'atomes. Lors de l'impact, de la chaleur est générée, augmentant ainsi la température de la cible. Pour cette raison, la cible est refroidie à l'eau. Les atomes expulsés de la cible se déplacent librement dans la chambre de processus, certains sont déposés sur le substrat. Cela s'appelle la « pulvérisation ».

La figure suivante décrit le principe de la pulvérisation cathodique.

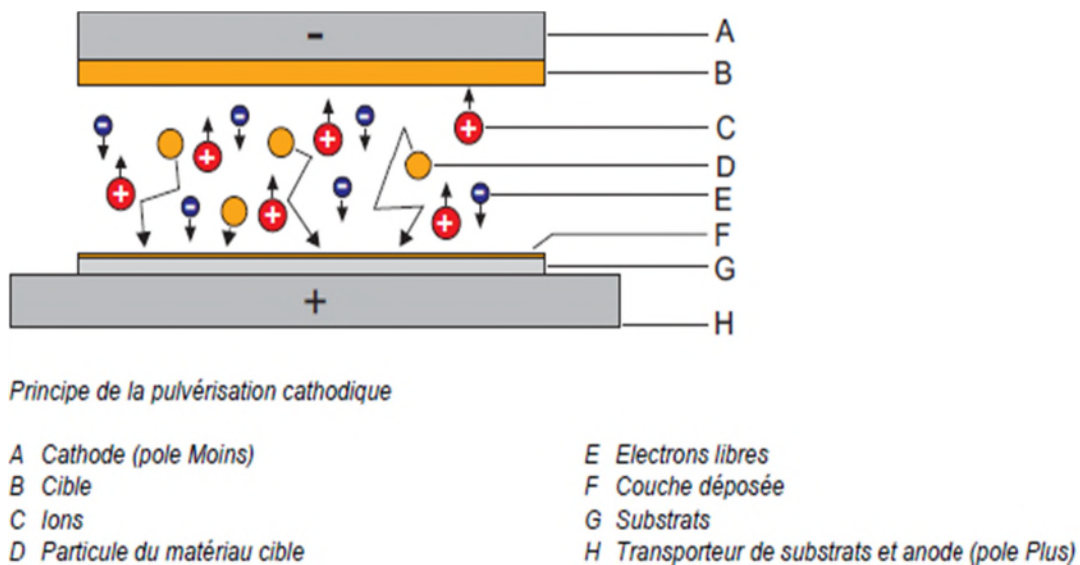


Figure II.10: Principe de la pulvérisation cathodique

- **Technologie a magnétron**

Les aimants dans la cathode assistent le processus de décharge des électrons directement devant la cathode. Le champ magnétique oblige les électrons libres à effectuer des mouvements circulaires additionnels de manière à ce qu'ils se déplacent tous dans des chemins hélicoïdaux (comme des vis). Cela allonge le chemin des électrons. Un niveau plus élevé de dissociation du gaz de processus est généré et l'homogénéité du plasma augmente. Le champ magnétique accentue la projection des ions. Finalement, un profil d'érosion (creux d'érosion) se forme augmentant ainsi la température sur la cible. Les canaux d'eau de refroidissement en circulation protègent la cathode et son environnement contre toute surchauffe.

- **Pulvérisation réactive**

Les techniques de pulvérisation utilisent un « gaz de travail » inerte chimiquement ne réagissant pas avec les atomes de la cible. L'argon inerte est un gaz de travail type. La composition chimique de la couche déposée est identique à celle du matériau cible. Dans le cas de la pulvérisation réactive, un « gaz de réaction », tel que l'oxygène ou l'azote, est mélangé au gaz de travail chimiquement inerte. De cette manière, des liaisons chimiques entre le matériau « cible » et le gaz de réaction peuvent être déposés sur le substrat « verre ». Les applications type incluent les dépôts d'oxyde et de nitrure lors de l'utilisation d'un métal comme cible et d'oxygène ou d'azote comme gaz de réaction.

- **Système de vide**

Le processus de revêtement nécessite un vide poussé environ 10^{-6} mbar, Le système de vide réalise les tâches suivantes :

- Evacuation des chambres de vide jusqu'à ce que la pression de processus soit atteinte.
- Le temps d'évacuation dépend du volume de la chambre et de l'état de la chambre (système propre et sec).

Contrôle et entretien du vide lors de la phase de revêtement. Des pompes primaires mécaniques sont utilisées pour générer le pré vide dans toutes les chambres. Par ailleurs, ces pompes servent de pompes primaires pour les pompes turbo moléculaires.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET DES VERRES ELABORES

Le présent chapitre englobe les résultats de la caractérisation des matières premières entrantes dans la composition des verres ainsi que les verres élaborés à MFG par le biais des analyses physico-chimiques réalisées au niveau du laboratoire de MFG. L'ensemble des propriétés mécaniques, optiques et durabilité chimique des verres élaborés ; réalisées à l'université de Bejaia et de Sétif ; sont aussi abordées dans ce chapitre.

IV.1 Caractérisation physicochimique des matières premières

Les principales matières premières entrantes dans la composition du verre sont les suivantes : Sable, carbonate de calcium, la dolomie, oxyde de fer, charbon, sulfate de sodium, et feldspath.

IV.1.1 Analyse d'humidité

Les résultats d'humidité du sable traité, Na_2CO_3 , CaCO_3 , la dolomie et le mélange ; issus d'une analyse effectuée au niveau du laboratoire de MFG par un dessiccateur infra rouge ; sont portés sur le tableau IV.1. Notons que le reste des matières premières (oxyde de fer, charbon, sulfate de sodium et le feldspath) ne subissent pas l'analyse d'humidité.

Tableau IV.1 Résultats de l'humidité (%) des matières premières.

Matières premières	Humidité (%)				
	Sable traité	Carbonate de soude	Dolomie	Carbonate de calcium	Le mélange
Exigences interne	$\leq 4,5$	$\leq 4,5$	$\leq 0,4$	≤ 1	≤ 5
Résultats	3,56	0,15	0,11	0,05	4,33

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus, les matières premières possèdent des taux d'humidités qui correspondent aux exigences internes de MFG.

IV.1.2. Analyse granulométrique

Les résultats des analyses granulométriques des matières premières sont portés sur les tableaux IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 et les figures IV.1, IV.2 et IV.3.

Le tableau IV.2 résume un test de granulométrie par tamisage à sec d'un échantillon du sable traité d'une masse de 411,6 g effectué au sein du laboratoire de MFG. L'histogramme correspondant est illustré sur la figure IV.1

Tableau IV.2 : Analyse granulométrique du sable traité.

Ouverture de tamis (mm)	Exigence technique (%)	Masse des refus (g)	Masse du refus cumulé (g)	Pourcentage des refus (%)	Pourcentage des refus cumulé (%)	Pourcentage des tamisats cumulé (%)
2	00	00	00	00	00	100
1	00	00	00	00	000	100
0,630	00	0,2	0,2	00	00	100
0,500	≤ 2	6,6	6,8	2	2	98
0,400	-	26,9	33,7	7	8	92
0,313	-	89,3	123,0	22	30	70
0,250	-	114,4	237,4	28	58	42
0,200	-	105,2	342	26	83	17
0,160	-	38,1	300	9	92	8
0,106	≤ 10	27,3	408	7	99	1
Fond du tamis	≤ 2	3,6	411,6	1	100	0

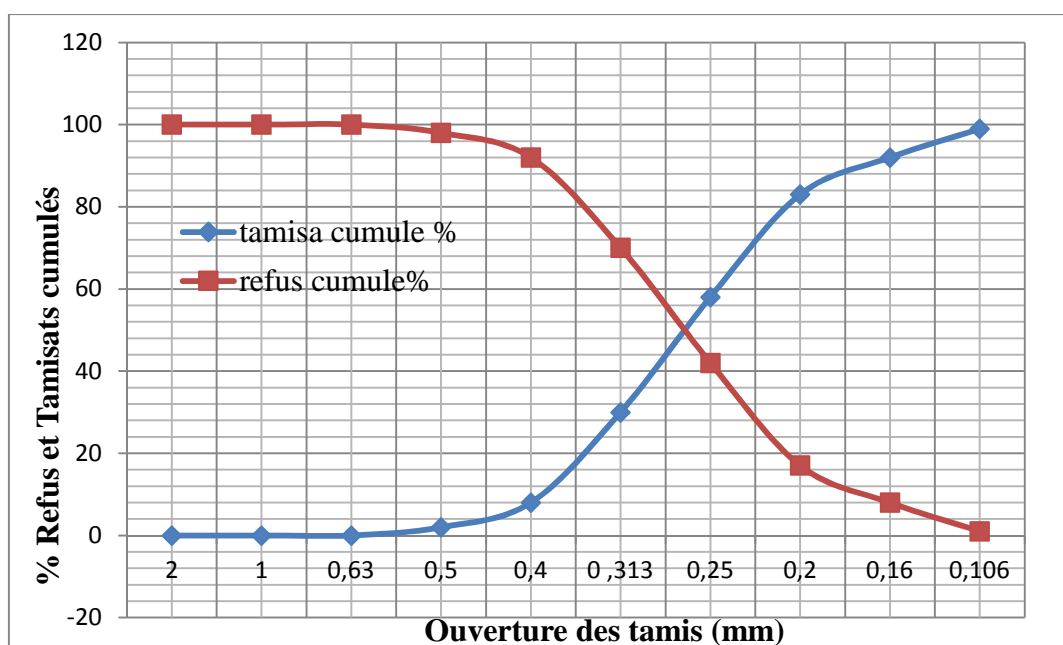


Figure IV.1: Courbe granulométrique du sable traité

Le tableau IV.3 représente les résultats d'analyse granulométrique de 289,3 g de carbonate de calcium. L'histogramme correspondant est illustré sur la figure IV.2

Tableau IV. 3 : Analyse granulométrique des carbonates de calcium

Ouverture de tamis (mm)	Exigence technique (%)	Masse des refus (g)	Masse de refus cumulé (g)	Pourcentage des refus (%)	Pourcentage des refus cumulé (%)	Pourcentage des tamis cumulé (%)
02	00	00	00	00	00	100
01	≤ 30	33,7	33,7	12	12	88
0,630	-	60,3	94	21	32	68
0,400	-	68,3	162,3	24	56	44
0,200	-	96,5	258,8	33	89	11
0,160	-	12,5	271,4	4	94	6
0,106	≤ 10	11,4	282,8	4	98	2
Fond du tamis	≤ 6	6,5	289,3	2	100	0

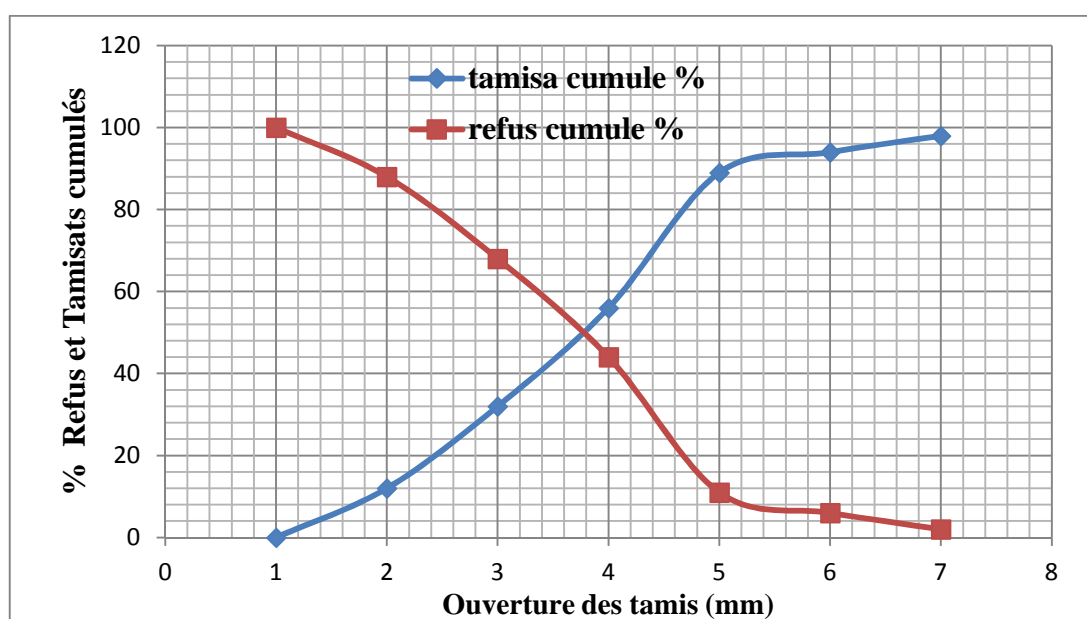


Figure IV.2: Courbe granulométrique des carbonates de calcium.

Le tableau IV.4 résume les résultats d'analyse granulométrique de la dolomie pour 346,2 g de masse prélevée, réalisée au niveau du laboratoire de MFG. L'histogramme correspondant est illustré sur la figure IV.3.

Tableau IV.4 : Analyse granulométrique de la dolomie.

Ouverture de tamis (mm)	Exigence technique (%)	Masse des refus (g)	Masse de refus cumulé (g)	Pourcentage des refus (%)	Pourcentage des refus cumulé (%)	Pourcentage des tamisats cumulé (%)
2	00	00	00	00	00	100
1	≤ 30	108,6	108,6	31	31	69
0,630	-	59,9	168,2	17	46	51
0,400	-	54,3	222,4	14	64	36
0,200	-	69	291,4	14	84	16
0,100	-	20,6	312,0	4	95	5
0,106	≤ 10	23,4	335,4	7	97	3
Fond du tamis	≤ 8	10,8	346,2	5	100	0

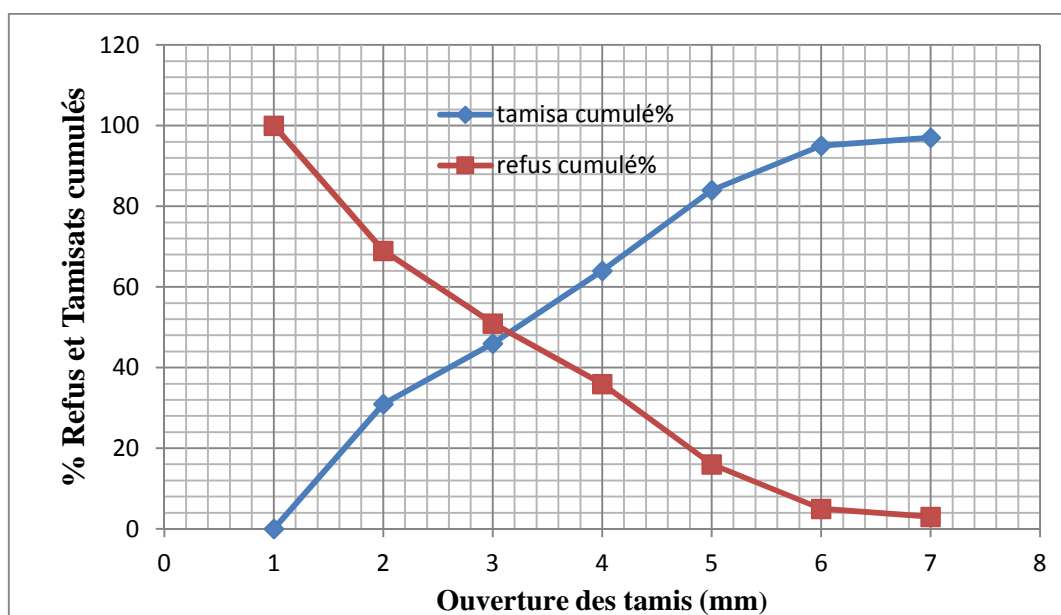


Figure IV.3: Courbe granulométrique de la dolomie

- **Détermination de D₅₀ des matières premières**

La détermination du D₅₀ du sable traité, les carbonates de calcium et de la dolomie est faite graphiquement. Sa valeur correspond à l'abscisse du point d'intersection des courbes représentatives des pourcentages des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis.

Le tableau IV.5 récapitule les D_{50} du sable traité, les carbonates de calcium et de la dolomie obtenus.

Tableau IV.5 : Les D_{50} du sable traité, les carbonates de calcium et de la dolomie obtenus.

	D_{50} (mm)
Sable traité	0.268
Dolomie	0.598
CaCO ₃	0.455

- **Interprétation des résultats des analyses granulométriques**

D'après les résultats de l'analyse granulométrique des matières premières, les refus sur les différents tamis du sable traité et des carbonates de calcium répondent aux exigences techniques de MFG. Le refus du tamis 1 mm (31%) est supérieur aux exigences techniques de MFG (30%) dans le cas de la dolomie.

Notons aussi que le sable traité présente un D_{50} qui correspond à la fraction 0.250-0.313 mm. La dolomie et les carbonates de calcium présentent des D_{50} qui correspondent à la fraction 0.400-0.630 mm.

D'après les résultats toujours, nous remarquons aussi que le sable traité présente un refus cumulé d'environ 95% qui correspond à la fraction 0.106-0.160 mm. Cette constatation suggère que ce sable est un sable fin.

IV.1. 3 Analyse chimique par spectrométrie à fluorescence X

Le présent tableau (Tableau IV.6) présente les différentes teneurs de l'ensemble des oxydes contenus dans un échantillon de sable en prévenance d'AIN OUSSERA après traitement, déterminées par spectrométrie à fluorescence X

Tableau IV.6 : Composition chimique du sable traité par fluorescence X

	Taux (%)											
Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	PAF
Sable traité	99,35	0,25	0,056	0,06	0,05	0,017	0,007	0,0013	0,0349	0,0027	0,0021	0.169
Exigence technique de MFG	≥99,2 ±0,3	≤0,3 ±0,1	≤0,05 ±0,02	/	/	/	≤0,1 ±0,05	≤ 5ppm	≤0,03	/	/	/

D'après ces résultats, le sable d'AIN OUSSERA traité répond aux exigences internes de MFG en ce qui concerne les teneurs en différents oxydes. Notons aussi le taux élevé de SiO_2 contenu dans ce sable et la faible teneur en Fe_2O_3 indiquant sa grande pureté. La présence en trace des TiO_2 et Cr_2O_3 est aussi notée. La perte au feu est aussi minimale avec une valeur estimée à 0.169 %.

IV. 2 Caractérisation des Verre élaborés

Après l'élaboration des deux types de verre à savoir le verre plat float et le verre à couches, quatre échantillons de ces deux types ont subi une caractérisation physicochimique et certaines de leurs propriétés sont déterminées. Les échantillons en question sont le verre float clair et 3 verres à couche : le Star S, Star S plus et le reflet. Ces verres sont notés C, S, S⁺ et R respectivement.

IV.2.1 Composition chimique

La composition chimique est déterminée uniquement pour un seul type de verre élaboré à savoir le verre clair (C).

Le tableau IV.7 et la figure IV.4 présentent la constitution chimique de ce verre fini (verre clair) pris, sur un échantillon de 50 mm par 30 mm, broyé finement et soumis à une multitude d'analyse.

Tableau. IV.7 : Composition chimique du verre clair

Verre clair					
Eléments chimiques	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
Teneur (%)	72	2,8	7	6	13

D'après les résultats obtenus, le verre clair C présente une composition chimique typique des verres plats ordinaire. Aucune information sur les oxydes en traces présents dans le sable utilisé comme source de silice pour l'élaboration de ce verre.

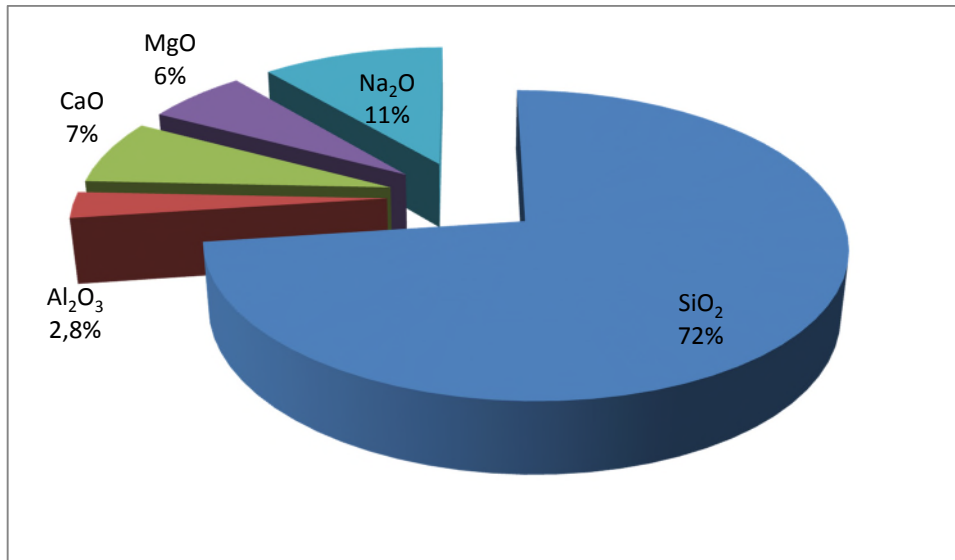


Figure IV.4 : Composition chimique du verre clair

IV.2.2 Contrôle optique : déformation optique test (Zébra)

La réalisation du test Zébra sur un échantillon verre clair C est illustrée en figure IV.5. Les résultats d'analyse optique (Test Zébra) des échantillons verres de différentes épaisseurs, sont portés sur le tableau III.7

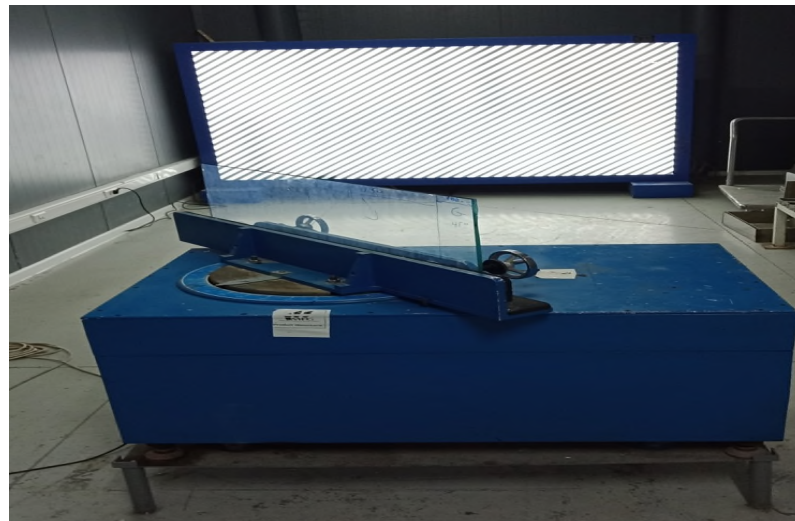


Figure IV.5 : Essai test Zébra

Une illustration de la manière avec laquelle les mesures s'effectuent est schématisée sur la figure IV.6

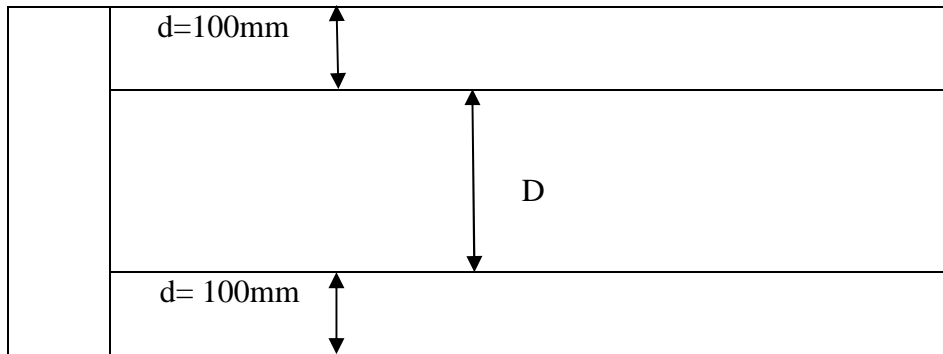


Figure IV.6 : Surface de mesurage de la distorsion optique

Tableau IV.8 : Résultats d'analyse de la déformation optique du verre clair (Test Zébra).

Désignation	Unité	Epaisseur	Zone « D »	Zone « d »
Qualité optique	° d'angle α	2mm	45°	40°
		3mm	50°	45°
		3 à 8mm		25°
		8 à 12mm		18°

D'après les résultats de l'analyse de la déformation optique du verre clair (Test Zébra) reporté sur le tableau IV.8, le verre clair est conforme aux normes exigées par MFG concernant la déformation optique.

IV.2. 3 Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des quatre verres étudiés sont regroupés sur la figure IV.7. Ces spectres infrarouges (4000-400 cm^{-1}) obtenus possèdent globalement la même allure.

Les attributions des bandes sont faites à partir des données de la littérature. Les spectre infrarouges des verres présentent des bandes de vibrations situées aux alentours de 3500, 770 cm^{-1} et des larges bandes centrées autour 1050 et 1100 cm^{-1} relatives respectivement à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongations symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation O-Si-O, aux vibrations d'élongations asymétrique Si-O-Si et aux vibration de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg. [20]

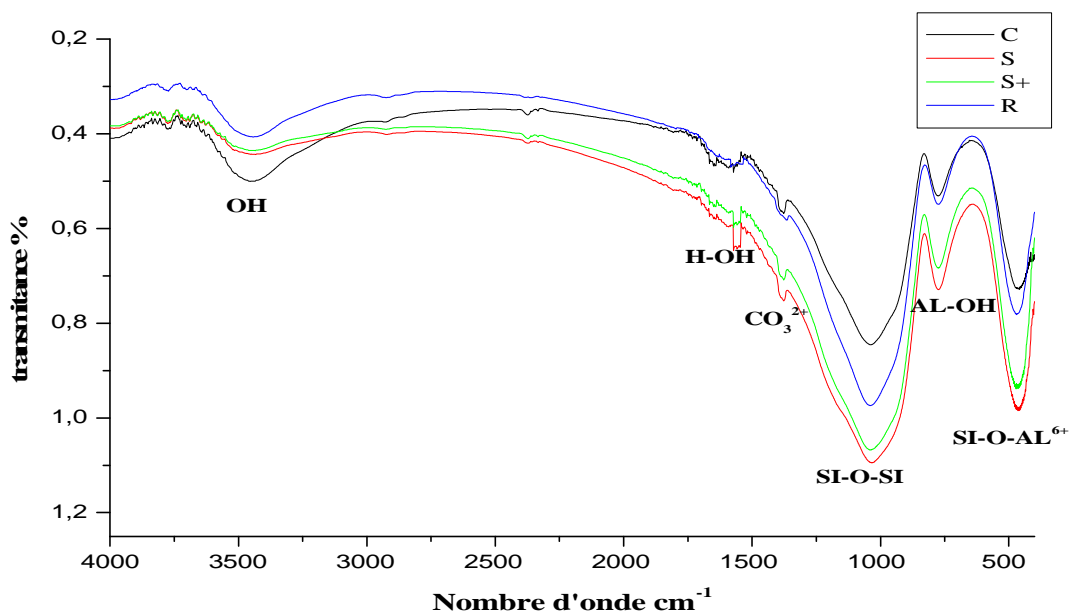


Figure IV.7 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres

Les nombres d'onde des bandes d'absorptions IRTF relatives aux différents verres et leurs attributions vibrationnelles sont regroupés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Les bandes IRTF des verres et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.

Attributions Vibrationnelles	Bandes (cm ⁻¹)
Elongation des groupements hydroxyles OH	3457
Elongation H-OH	1571
Elongation des carbonates CO ₃ ²⁻	1375
Elongation Si-O-Si	1041
Liaison Al-OH	779
Translation des liaisons Si-O-Al ⁶⁺	464

IV.2.4 Transmission de la lumière UV- Visible des verres

Les spectres d'absorption optique des verres dans le domaine UV-Visible sont regroupés sur la figure IV8.

En exploitant les spectres enregistrés par ces verres, on constate que la majorité des verres ont enregistré un maximum d'absorption sur la gamme spectrale de longueur d'onde

allant de 300 nm à 375 nm et dans le domaine des UV. La présence d'un pic d'absorption à 380 nm caractéristique d'un transfert de charge des ions Fe^{3+} est aussi notée.

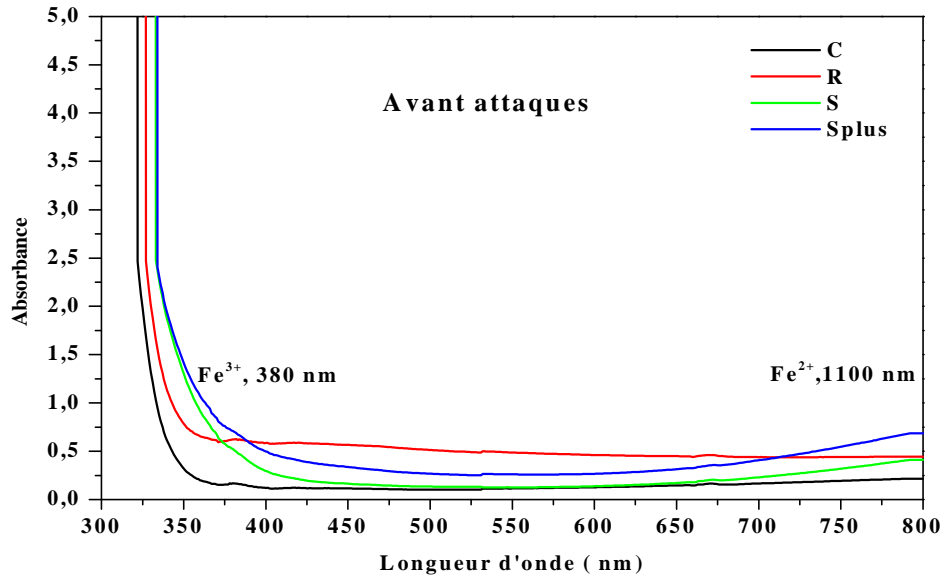


Figure IV.8 : Spectres UV Visible des verres.

Une faible absorbance est enregistrée par le verre C sur l'ensemble de la gamme spectrale de longueur d'onde allant de 300 nm à 800 nm, ce qui se traduit par la transmission de la majorité de la lumière incidente, contrairement au verre R qui présente une forte absorbance par rapport aux autres verres sur la gamme spectrale de longueur d'onde allant de 300 nm à 800 nm, par conséquent, il transmet mal la lumière d'où son appellation « verre reflet ».

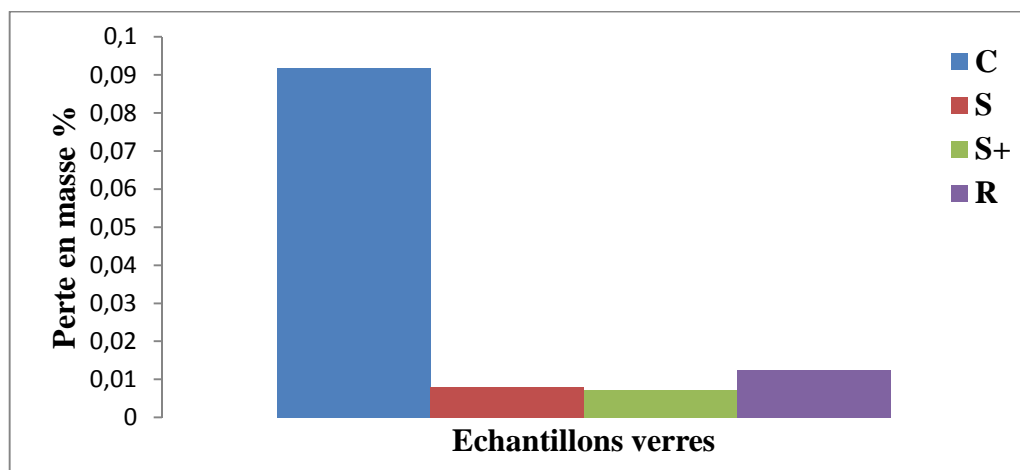
Les deux verres S et S+ présentent une augmentation d'absorbance sur l'ensemble de la gamme spectrale de longueur d'onde allant de 675 nm à 800 nm qui laisse suggérer la présence d'une bande d'absorption centrée aux alentours de 1000 nm caractéristique des ions Fe^{2+} .

IV.2.5 Photo dégradation par les radiations UV

Après le séjour des échantillons pendant 5 jours sous l'effet des radiations, les pertes en masses calculées de chaque échantillon de verre sont reportées sur le tableau IV.10 et tracées sur l'histogramme illustré en figure IV.9.

Tableau IV.10 : Pertes en masse après photo dégradation

Verre	C	S	S+	R
Perte de masse %	0,0918	0,008	0,0072	0,0125

**Figure IV.9** : Perte en masse des verres suite à la photo dégradation.

D'après ces résultats, on constate que le verre nommé C présente une perte en masse considérable comparé aux autres verres, avec un pourcentage estimé à 0,0918 %, suivi des verres R, S et S+ avec des pourcentage de perte en masse respectivement de 0,0125%, 0,008%, et 0,0072%.

On justifie la perte en masse non importante des verres (S, S+, et R) par la présence des couches minces déposées sur leur surface en particulier le titane

IV.2.6 Micro dureté Vickers des verres

IV.2.6.1 Photos des empreintes laissées lors de l'indentation

La figure IV.10 permet de visualiser la réponse des quatre verres C, S, S⁺ et R à la sollicitation verticale de l'indenteur à une charge. Elle illustre la forme en losange de l'empreinte laissée par l'indenteur qui a permis la pénétration.

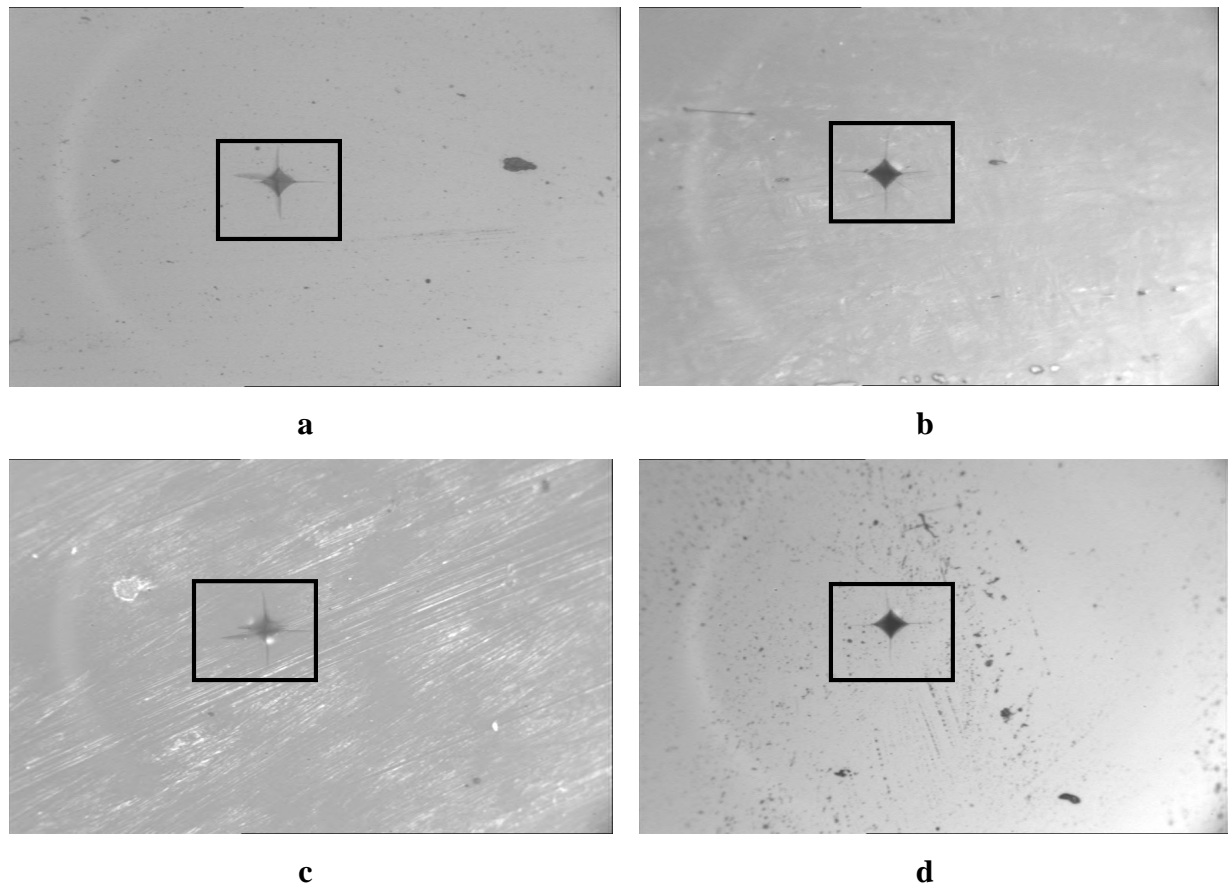


Figure IV.11 : Empreintes laissées par les essais Vickers : (a) verre C , (b) verre S , (c) verre S+ et (d) verre R .

IV.2.6.2 La microdureté Vickers

Les résultats de la microdureté Vickers obtenus pour les différents verres C, S, S⁺ et R sont regroupés sur la figure IV.11.

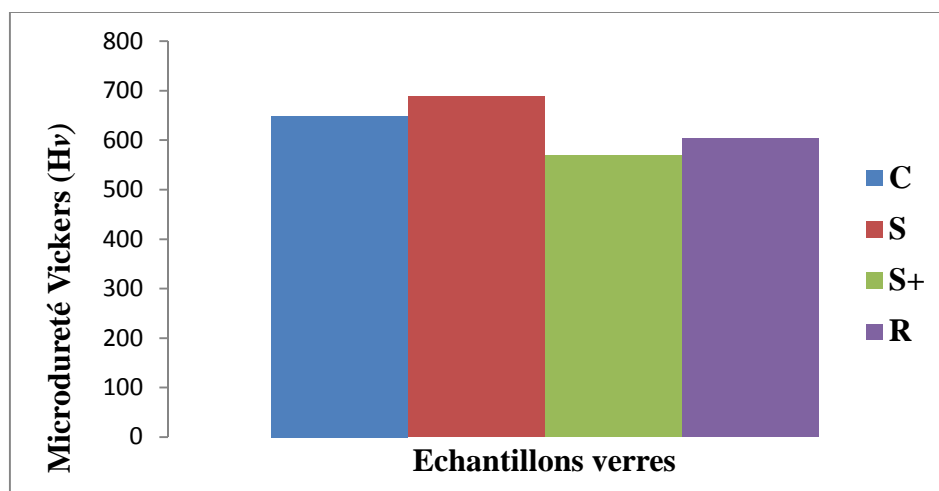


Figure IV.11 : Valeurs de micro dureté Vickers des verres

A partir de la figure IV.11, on remarque nettement que le verre S présente une bonne dureté Vickers de 689 H_V comparé aux autres verres, suivi des verres C,R et S+, avec des duretés Vickers, respectivement de 649, 603 et 569 H_V .

IV.2.6.3 Le module d'Young des verres

Les résultats obtenus pour les différents verres C, S, S⁺ et R sont regroupés sur la figure IV.12.

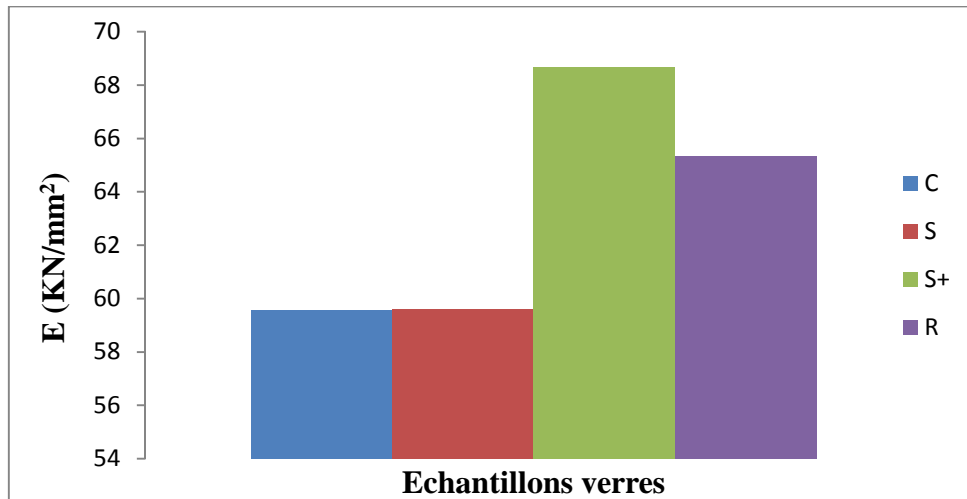


Figure IV.12 : Valeurs du module d'Yong des verres.

A partir de la figure IV.12 représentative des modules d'Yong, on constate que le verre S⁺ présente un bon résultat à la contrainte mécanique, enregistrant ainsi 68,68 KN/mm^2 , par contre les deux verres C et S ont enregistré module d'Yong et de valeur très proches (59,55 KN/mm^2 et 59,60 KN/mm^2) et petites, comparé aux autres verres.

IV.3 Conclusion

La caractérisation des matières premières utilisées pour l'élaboration des verres nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le sable traité de AIN OUSSARA répond à l'exigence de MFG en ce qui concerne son taux d'humidité, sa granulométrie et sa composition chimique. L'analyse granulométrique de ce sable traité met aussi en évidence la finesse de celui-ci (95 % du refus se trouve dans la classe granulométrique comprise entre 0.106 et 0.160 mm ;
- La dolomie et les carbonates de sodium et de calcium sont aussi conformes à l'exigence de MFG en ce qui concerne la granulométrie et le taux d'humidité.

La caractérisation des quatre échantillons de verres étudiés (C, S, S⁺, R) nous a permis de conclure que :

- Le verre clair présente une composition chimique typique des verres plats ordinaire, d'après la Fluorescence aux rayons X. ;
- Le verre clair est conforme à l'exigence interne de MFG, concernant la déformation optique selon test Zébra ;
- La caractérisation des verres (C, S, S⁺, R) par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier met en évidence la présence des bandes caractéristique des vibrations des liaisons du réseau siliceux, des bandes de vibration relatives à l'eau physisorbé et des carbonates ;
- Les résultats de la Spectroscopie UV-Visible des verres ont montré que le verre C présente la meilleure transmission de lumière dans le domaine UV- Visible, en revanche le verre R transmet moins la lumière. La présence des bandes caractéristique des ions Fe³⁺ est constatée dans les spectres caractéristiques de tous les verres, par contre la présence bandes caractéristiques des ions Fe²⁺ n'est détectée que dans les spectres des verres S et S⁺ ;
- Le test de photo dégradation par les radiations UV met en évidence l'action protectrice des dépôts de couche mince sur la dégradation des verres ;
- Concernent la caractérisation mécanique par la micro dureté Vickers, les quatre verres présentent presque la même dureté Vickers à l'exception du verre S qui est le plus dure. Le verre S⁺ présente lui module de Young le plus élevé.

CHAPITRE V : DURABILITE DES VERRES MFG

Une idée répandue est que les verres sont des matériaux inertes d'un point de vue chimique. En effet, ils ont une plus grande résistance à la corrosion à température ambiante comparés aux autres matériaux. Mais quel que soit le type de verre considéré, quand celui-ci est mis en contact avec une solution aqueuse acido-basique, il est dégradé au fil de temps, ce qui se traduit par des modifications physicochimiques sur la surface

La complexité de l'altération physico-chimique du verre vient en partie du matériau lui-même et du milieu environnant. En effet, ce matériau présente des compositions très variables selon le procédé de fabrication et les proportions des matières premières avant élaboration. En d'autres termes, les propriétés de chaque verre peuvent présenter des variantes et des changements de compositions, même mineurs, qui auront un impact très différent sur l'altération.

Quant au milieu environnant (l'atmosphère dans le cas des verres de façades), il présente des caractéristiques multiphasiques ; chaque phase pouvant, soit isolément soit en synergie avec d'autres, provoquer une altération. L'eau liquide (pluie), les gaz (polluants), les aérosols (particules naturelles ou anthropiques) ont un impact sur le verre, auxquels s'associent d'autres agents d'altération comme la température, l'humidité relative, l'ensoleillement [15].

Dans ce dernier chapitre, on s'intéressera à l'étude de la durabilité chimique et mécanique de quatre variétés de verre nommé (C, S, S+, et R) produites par MFG, en les soumettant à une multitude d'attaques et de contraintes mécaniques similaires aux agressions naturelles externes.

V. 1 Durabilité chimique des verres élaborés a MFG

L'expression « durabilité chimique » fait référence à la corrosion produite par l'eau, les atmosphères humides et les agents chimiques en général sur un verre, elle exprime sa résistance à la dégradation dans les solutions aqueuses. Cette grandeur est généralement rapportée à l'unité de surface de matière par unité de temps. La cinétique d'attaque dépend fortement de la température. Il a été montré que l'attaque chimique est environ 10 fois plus forte pour une élévation de température de 20°C et que des verres tout à fait stables à la température ambiante peuvent ainsi subir des dommages considérables à 100°C [18].

V.1.1 Pertes en masse

Les tableaux (V.1, V.2, V.3, V.4,) regroupent les résultats des pertes en masses des verres produits à MFG après l'attaque acido-basique et les figures (V.1, V.2, V.3, V.4,) les représentent.

V.1.1.1 Durabilité chimique par rapport à l'acide HCl (1M)

Les pertes en masse induites après attaque acide par HCl de nos échantillons sont regroupées dans le tableau V.1 et présentées dans la figure V.1

Tableau V .1 : Pertes de masse dans l'acide HCL

Verre	C	S	S+	R
Pertes de masse %	0,0096	0,0092	0,0158	0 ,0056

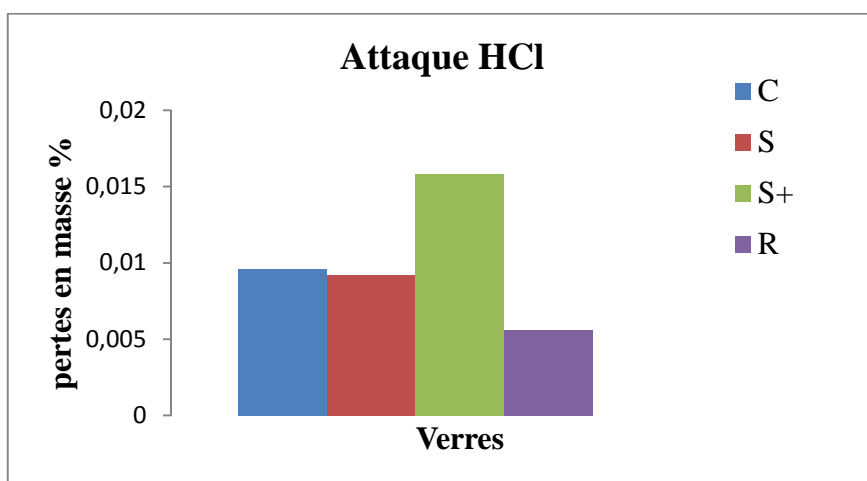


Figure V.1 : Pertes de masse (%) dans HCl

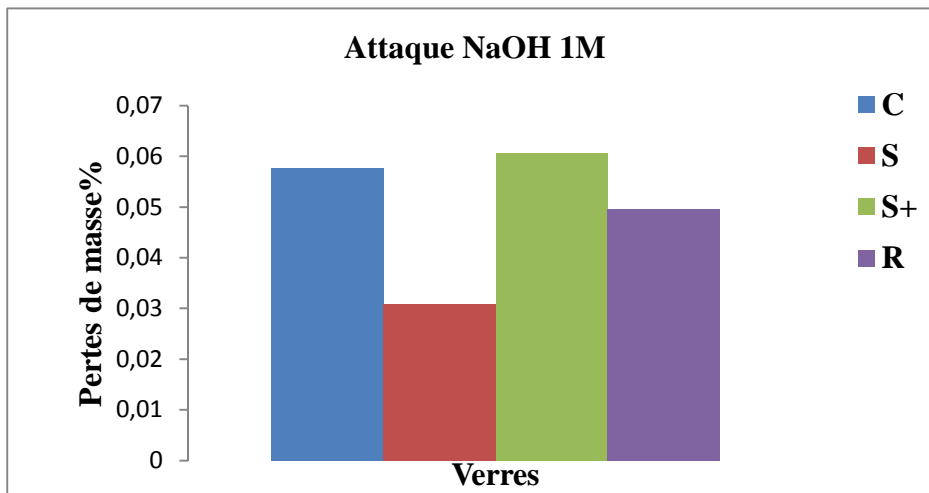
A partir du tableau V.1 (milieu acide HCl), on remarque que le verre (R) présente une forte résistance chimique avec une perte en masse de 0,009 %, cette résistance est due a la présence du titane (Ti) dans la composition de ce verre qui améliore la résistance à l'agression des acides, suivi par les deux verres C et S avec des valeurs proches, le verre S⁺ a enregistré une faible résistance chimique comparés aux autres verres.

V.1.1.2 Durabilité chimique par rapport à NaOH (1M)

Les pertes en masse induites après attaque basique par NaOH de nos échantillons sont regroupées dans le tableau V.2 et présentées dans la figure V.2

Tableau V .2 : Pertes de masse dans NaOH

Verre	C	S	S+	R
Pertes de masse %	0,0576	0,0308	0,0607	0,0496

**Figure V.2 :** Pertes de masse (%) dans l'attaque NaOH

En exploitant les résultats du tableau V.2, on remarque que le verre nommé S est le moins attaqué par rapport aux autres, suivi du verre R avec 0,0496% de perte en masse, en revanche les deux verres C et S+ présentent des pertes très proches.

V.1.1.3 Durabilité chimique par rapport au sel NaOH-Na₂CO₃ (1M)

Les pertes en masse induites après attaque par le sel NaOH-Na₂CO₃ de nos échantillons sont regroupées dans le tableau V.3 et présentées dans la figure V.3

Tableau V .3 : Pertes de masse dans NaOH-Na₂CO₃

Verre	C	S	S+	R
Pertes de masse %	0,0981	0,0560	0,0049	0,0859

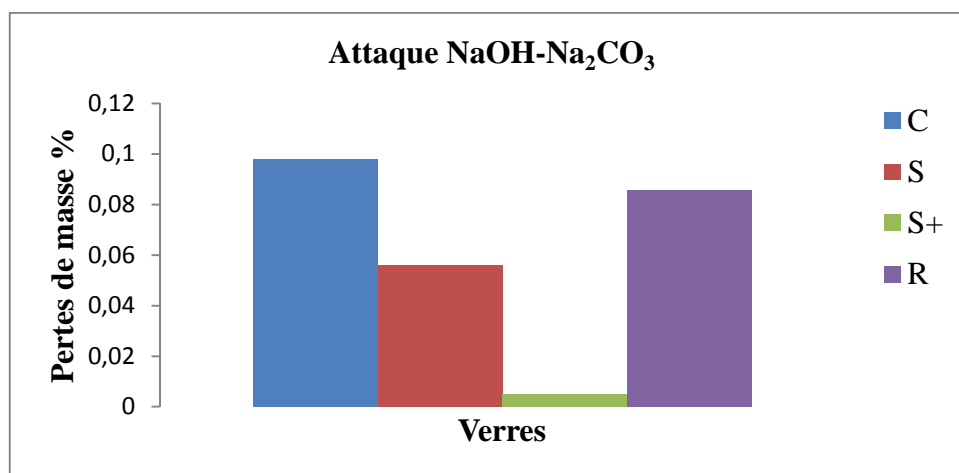


Figure V. 3 : Pertes de masse dans NaOH-Na₂CO₃

Après attaque par la solution saline de NaOH-Na₂CO₃ (Tableau V.3) le verre S⁺ présente une meilleure résistance avec une perte de masse de 0,0049 % suivi des verres S,R, et C avec des pertes de masse plus ou moins proches de (0,056 %, 0,085 %, et 0,09 %) respectivement.

La perte en masse importante des deux verres C et R est relativement liée à l'absence des dépôts métalliques sur leur surfaces qui jouent le rôle de protecteur.

V.1.1.4 Durabilité chimique par rapport à l'acide HF (10N)

Les pertes en masse induites après attaque acide par HF de nos échantillons sont regroupées dans le tableau V.4 et présentées dans la figure V.4

Tableau V .4 : Pertes de masse dans l'acide HF

Verre	C	S	S+	R
Pertes de masse %	1,9213	1,4126	1,1001	0,8117

Dans le milieu acide HF (tableaux V.4), on remarque clairement que le verre C est le plus attaqué, vu que le constituant principal de ce verre est le SiO₂ amorphe alors la dissolution de celui-ci est immédiate, les verres S, S⁺ et R présentent une résistance plus ou moins moyenne à cause de la présence des dépôts métalliques sur l'une de leur surface qui ont minimisé l'effet de l'acide HF, et plus particulièrement le verre R qui contient un dépôt de titane (Ti), qui témoigne de son amélioration à la résistance aux acides.

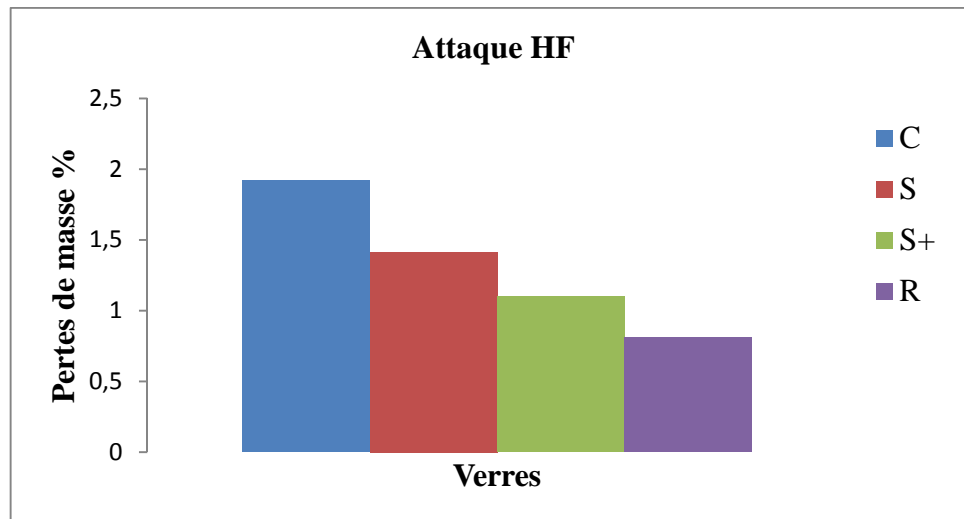


Figure V.4. Pertes de masse(%) dans l'acide HF

V.1.1.5 Comparaison de la durabilité des verres dans les quatre milieux

En comparant la perte en masse des verres dans les quatre milieux précédents, on constate que le milieu acide HF a causé des pertes de masse très considérables comparé aux autres attaques, cela est dû à la dissolution des constituants principaux du verre qui compose la phase amorphe [16].

En deuxième lieu, on constate que dans la solution NaOH-Na₂CO₃, l'attaque est aussi plus sévère car dans ce cas le réseau est attaqué [16], sauf pour le verre S⁺ qui présente une bonne résistance chimique comparé aux autres milieux d'attaque, en suite on a des pertes plus ou moins proches dans le milieu basique NaOH, en fin l'attaque est moins sévère dans le milieu acide HCl.

V.1.2 Caractérisation des verres après attaque chimique

Afin de mieux expliqué les causes des pertes en masse des verres précédents dans les différents milieux, on a eu recoure a différentes technique d'analyse telle que la spectrophotométrie infra rouge et la spectroscopie UV-Visible.

V.1.2.1 Caractérisation par spectrophotométrie infra rouge (IRTF)

Les verres attaqués sont caractérisés par l'infrarouge afin de déterminer les conséquences de l'attaque des verres par les diverses solutions.

a. Attaque HCl (1M)

La figure V.5 illustre les spectres IRTF des 4 échantillons parés attaque par HCl.

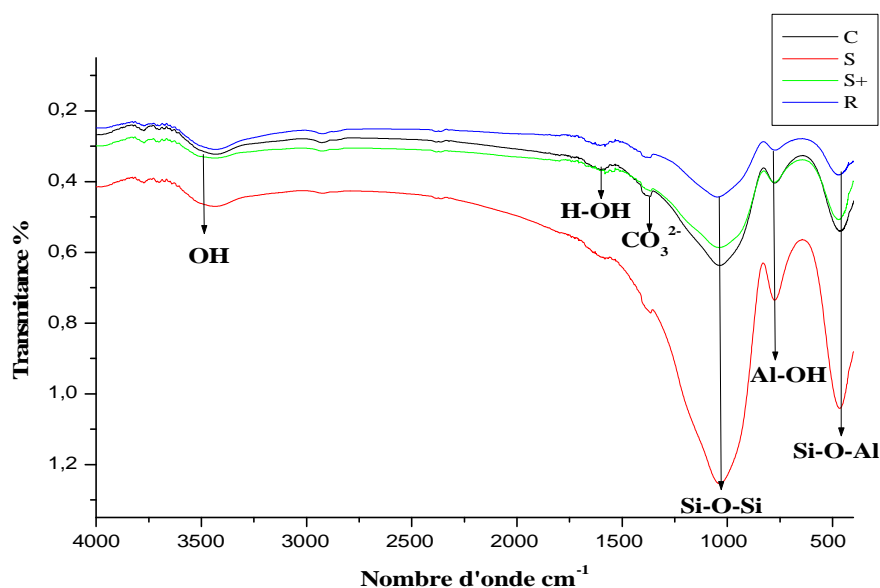


Figure V.5 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque HCl.

Les différentes bandes d'absorption identifiées dans les spectres IRTF pour les verres attaqués par l'HCl sont résumées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différents verres après attaque

Liaisons	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)			
	C	S	S+	R
O-H	34488.4	34488.4	34488.4	34488.4
H-OH	1627.8	1600	1600	-
CO ₃ ²⁻	1369.7	-	-	1369.78
Si-O-Si	1047.7	1047.7	1047.7	1047.7
Al-OH	780.6	780.6	780.6	789
Si-O-Al ⁺⁶	460	460	460	460

HCl.

D'après les spectres IRTF (Figure V.5), On constate nettement que les trois verres C, S+ et R ont enregistré un affaiblissement de l'intensité des bandes se situant vers les 3450, 1040 et les 779,5 cm⁻¹, qui caractérisent respectivement les liaisons OH, Si-O-Si, et Al-OH, par contre le verre S présente la même intensité des bande que celles avant attaque .On a aussi constaté la disparition des bandes correspondantes au carbonate (CO₃²⁻) vers les 1375 cm⁻¹.

b. Attaque NaOH (1M)

La figure V.6 illustre les spectres IRTF des 4 échantillons parés attaque par NaOH.

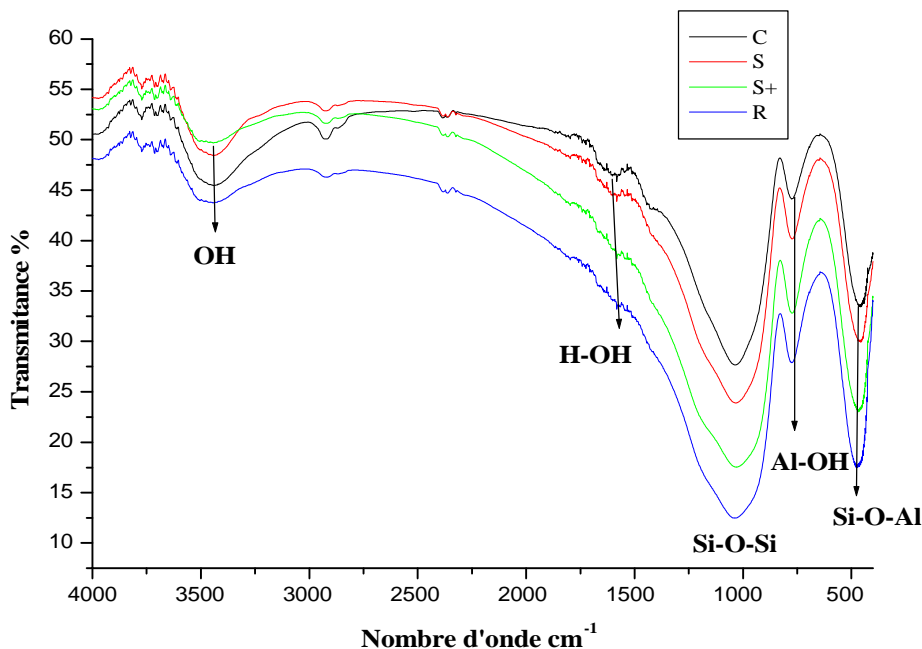


Figure V. 6 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque NaOH 1M.

Les différentes bandes d'absorption identifiant dans les spectres IRTF pour les verres attaqués par NaOH sont résumées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différents verres après attaque NaOH

Liaisons	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)			
	C	S	S+	R
O-H	3451.53	3433.47	3461.31	3479.37
H-OH	1590.97	1581.94	-	-
CO ₃ ⁻²	-	-	-	-
Si-O-Si	1037.99	1019.93	1010.9	1028.96
Al-OH	770.9	780.68	770.9	761.88
Si-O-Al ⁺⁶	457.93	457.93	476.73	466.95

Dans le milieu basique (NaOH) on a constaté des changements sur l'intensité des pics caractéristiques des liaisons Si-O, Si-Al, O-H, H-OH, et CO₃.

Les bandes correspondantes aux liaisons Si-O-Si (1040 cm^{-1}) se sont élargies entre temps elles présentent une nette diminution de leur intensité, en revanche une multitude de bandes se sont intensifiées entre 3500 et 4000 cm^{-1} correspondantes aux hydroxyles (OH).

Sur les deux verres S+ et R on constate l'absence des bandes correspondantes aux carbonates (CO_3) et à H_2O (H-OH) (1600 et 1400 cm^{-1}) respectivement.

c. Attaque NaOH- Na_2CO_3 (1M)

La figure V.7 illustre les spectres IRTF des 4 échantillons parés attaque par NaOH- Na_2CO_3 .

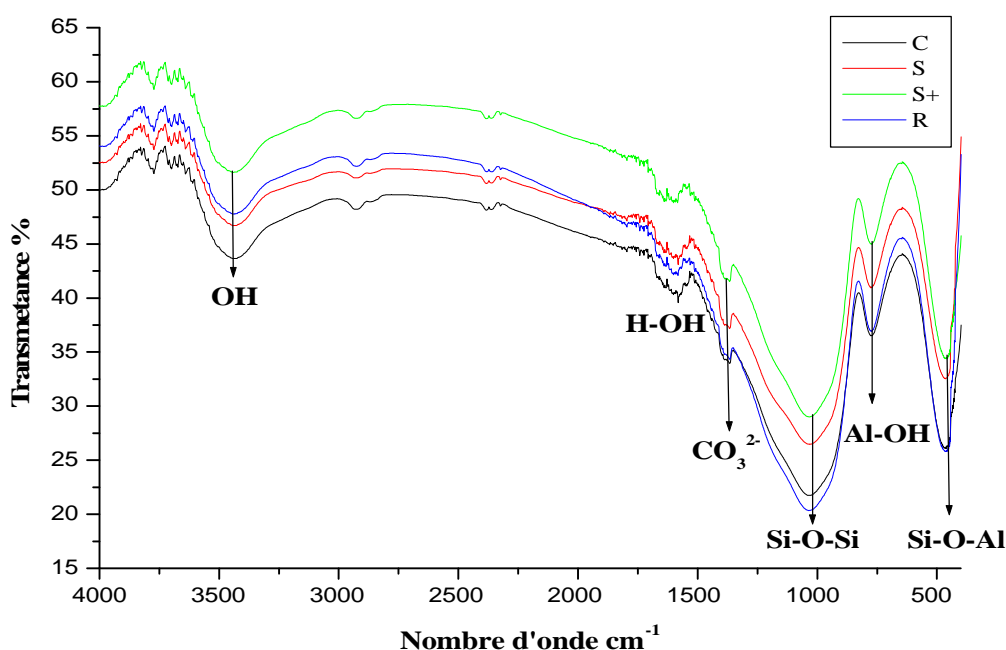


Figure V.7 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque NaOH- Na_2CO_3 .

Les différentes bandes d'absorption identifiées dans les spectres IRTf pour les verres attaqués par NaOH Na_2CO_3 sont résumées dans le tableau V.7.

D'après ces spectres IRTf enregistrés, les verres attaqués par la solution NaOH- Na_2CO_3 présentent les mêmes bandes de vibration que les verres non attaqués sauf que celle-ci se sont plus intensifiées.

Tableau V.7 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différents verres après attaque NaOH-Na₂CO₃.

Liaisons	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)			
	C	S	S+	R
O-H	3460.29	3442	3442	3442.93
H-OH	1583	1570.05	1585.48	1591.27
CO ₃ ²⁻	1369	1388.74	1377.17	1369
Si-O-Si	1022.27	1029.96	1029.96	1369
Al-OH	765.73	765.73	759.95	756.09
Si-O-Al ⁶	-	464.88	464.88	453.25

d. Attaque HF (10 N)

La figure V.8 illustre les spectres IRTF des 4 échantillons parés attaque par HF.

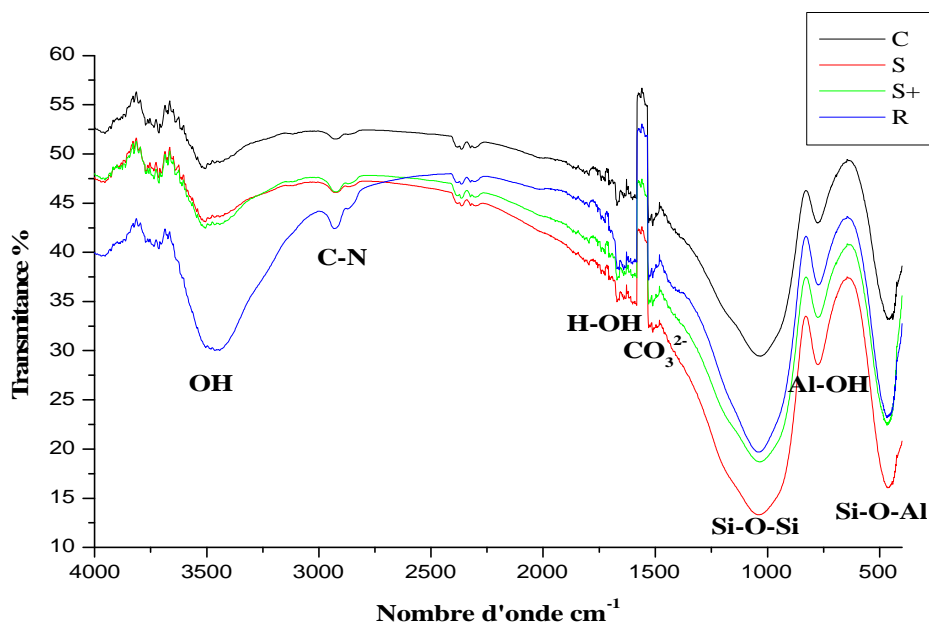


Figure V.8 : Evolution des spectres infrarouges des verres après attaque HF.

Les différentes bandes d'absorption identifiées dans les spectres IRTF pour les verres attaqués par l'HF sont résumées dans le tableau V.8.

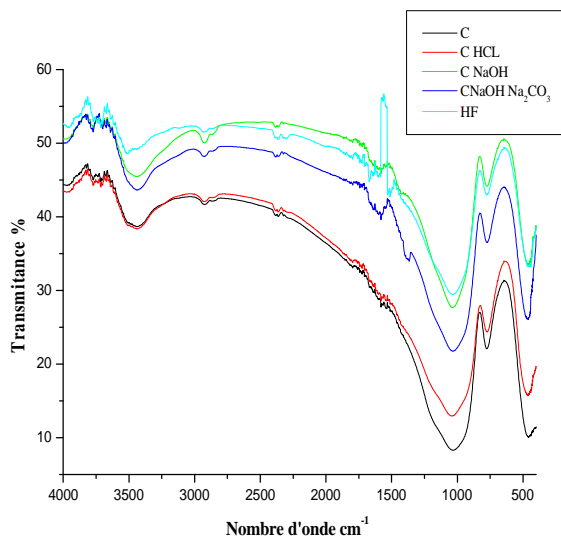
En exploitant les spectres présentés sur la figure V.8 (après attaque HF), on constate une forte intensification des bandes correspondantes au OH vers le 3461cm⁻¹ en particulier le verre R, aussi une légère intensification des bandes correspondantes aux

hydroxyles (3500 a 4000 cm^{-1}) est notée. Un élargissement des bandes correspondantes à la liaison Si-O-Si (1040 cm^{-1}) est aussi enregistré.

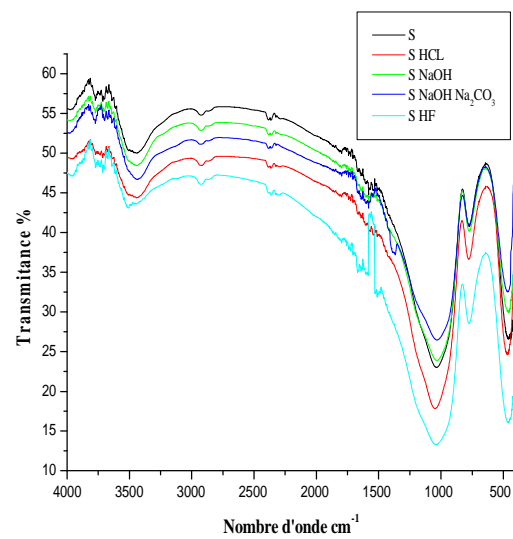
Tableau V.8 : Les bandes d'absorption enregistrées pour les différents verres après attaque HF

Liaisons	Nombres d'ondes (cm^{-1})			
	C	S	S+	R
O-H	3535	3516.23	3416.23	3416.31
H-OH	1710	1710	1710	1710
CO ₃ ⁻²	1508	1717.4	1717.4	1717
Si-O-Si	1028	1028	1028	1047
Al-OH	780.6	780.68	780.68	770.9
Si-O-Al ⁺⁶	457	457	457	448.9

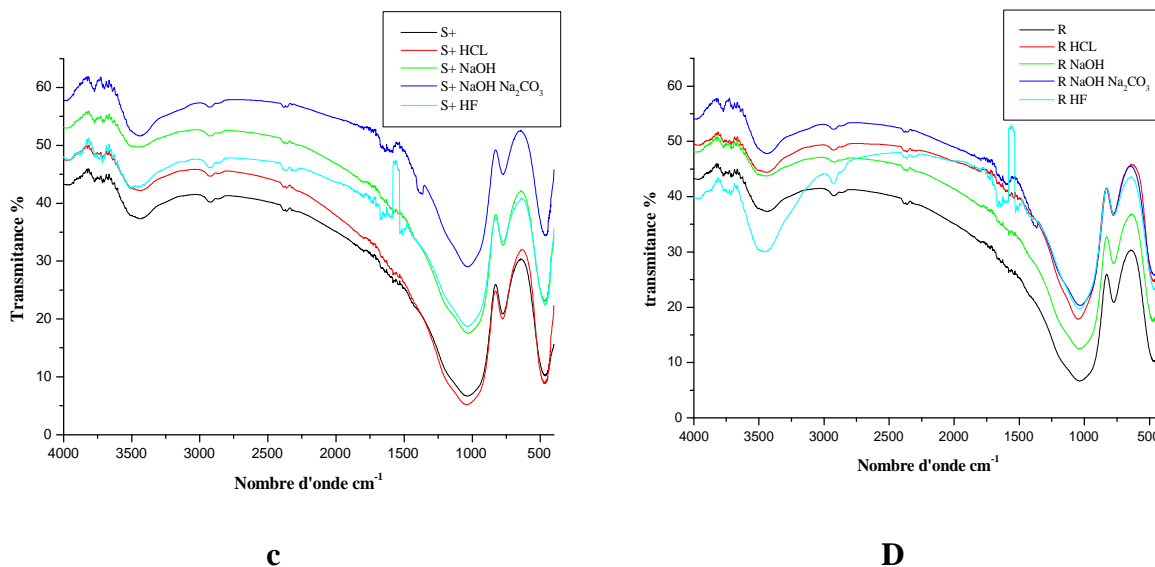
La figure V.9 illustre l'évolution des spectres IRTF des 4 verres avant et après attaque dans tous les milieux HCl, NaOH, NaOH-Na₂CO₃ et HF.



a



B



Figures V.9 : Evolution des spectres infrarouges des verres avant et après toutes les attaques (a : Verre C, b : Verre S, c : Verre S+ et d : Verre R).

e. Conclusion

Les spectres IRTF des échantillons des verres attaqués présentes les mêmes bandes de vibration que les spectres des verres non attaqués sauf qu'un changement dans l'intensité de ces bandes est constaté (Figure V.5.6.7.8).

Dans le milieu basique (NaOH), la disparition des groupements (H-OH et CO_3^{2-}) et enregistrée. Entre temps il y a eu amplification des bandes entre 3500 et 4000 cm^{-1} correspondantes aux hydroxyles.

Après attaque par HF, une forte intensification des bandes correspondante aux OH vers le 3461 cm^{-1} est constatée, en particulier dans le spectre IRTF du verre R.

Après attaque par NaOH- Na_2CO_3 , les spectres IRTF des verres attaqués présentent les mêmes bandes de vibration que les spectres des verres non attaqués sauf que celle-ci se sont plus intensifiées.

V.1.2.2 Caractérisation par Spectroscopie UV- Visible

Les verres attaqués sont caractérisés par spectrométrie UV-Visible afin de caractériser les conséquences de l'attaque des verres par les diverses solutions.

Les figures V.10, V11, V12 représentent les spectres UV- Visibles des verres après attaques par HCl, NaOH, NaOH_2CO_3 respectivement.

a. Attaque HCl (1M)

D'après la figure, on constate qu'après attaque HCl, les spectres UV-Visible des quatre verres enregistrent des bandes d'absorption vers 380 nm qui sont caractéristiques des Fe^{3+} .

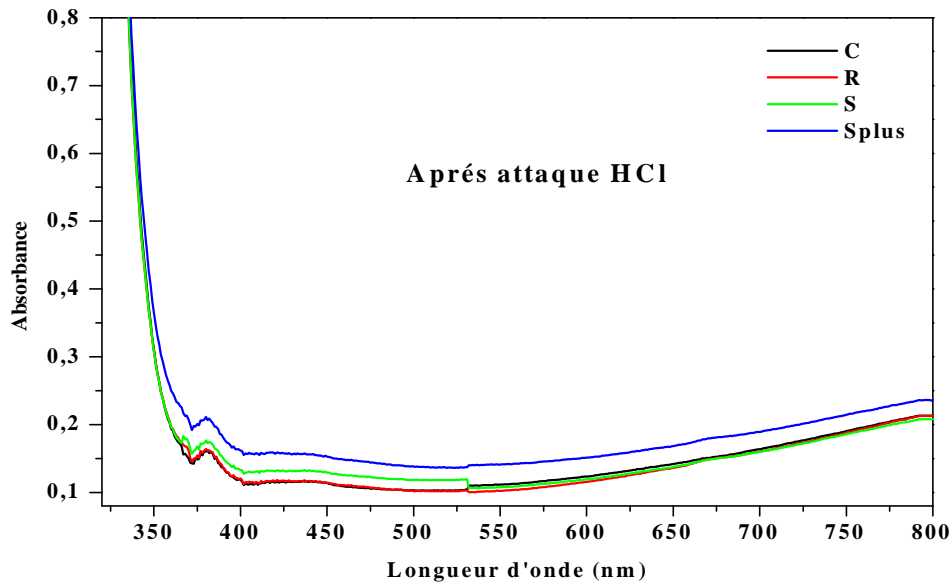


Figure V.10: Spectres UV après attaque HCl

On constate aussi que les verres C, S, S+, présentent des transmissions lumineuses très proches, par contre le verre R présente une faible transmission comparé aux autres verres.

b. Attaque NaOH (1M)

D'après la figure V.11, on remarque que le verre C transmet mieux la lumière après l'attaque NaOH sur l'ensemble des longueurs d'ondes comprises entre 375 nm et 800 nm.

Les deux verres S et S⁺ présentent des transmissions très proches sur l'ensemble de la gamme spectrale de longueur d'onde allant de 375 nm à 600 nm et à partir de 600 nm ces deux verres enregistrent une diminution de leur transmission ce qui laisse suggérer la présence des bandes caractéristiques des ions Fe^{2+} qui sont centrées à 1100 nm.

Le verre R a enregistré une légère amélioration de la transmission sur l'ensemble des longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 800 nm

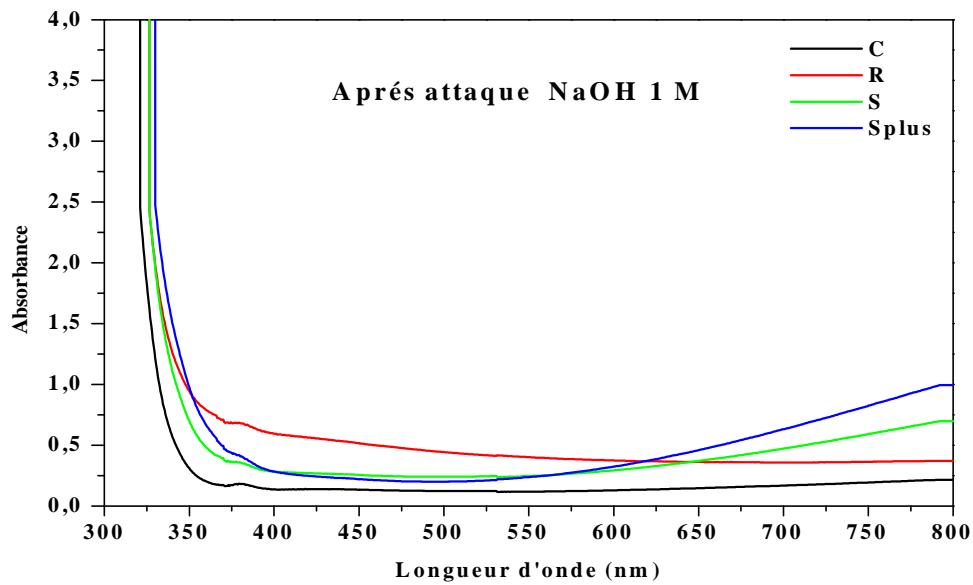


Figure V.11: Spectres UV après attaque NaOH (1M).

c. Attaque NaOH- Na₂CO₃ (1M)

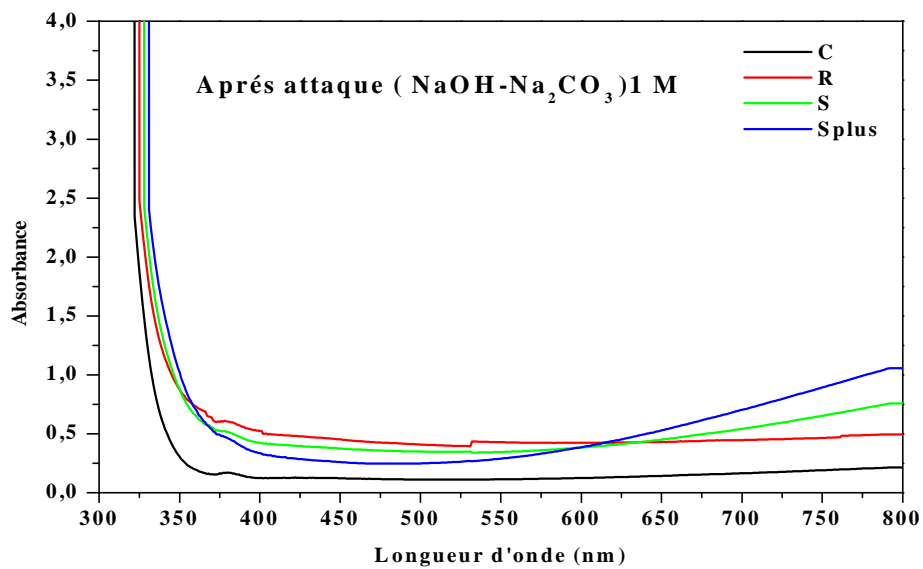


Figure V.12: Spectres UV après attaque NaOH- Na₂CO₃ (1M)

D'après la figure présentée au dessus, le verre C présente la meilleure transmission lumineuse sur l'ensemble du domaine spectral compris entre 350 et 800 nm).

On constate aussi que les spectres des deux verres S, S+ ont la même allure sur l'ensemble du domaine spectral (300- 800 nm). Entre 350 nm et 600 nm, ces deux verres ont enregistré une transmission constante et à partir de 600 nm celle-ci se trouve réduite.

Le verre R enregistre une transmission constante sur l'ensemble des longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 800 nm, mais avec une valeur faible comparée aux autres verres.

Afin de pouvoir comparer entre les transmissions des verres avant et après les attaques, La figure V.13 illustre l'évolution des spectres UV-Visible des 4 verres avant et après attaque dans tous les milieux HCl, NaOH, NaOH-Na₂CO₃ et HF.

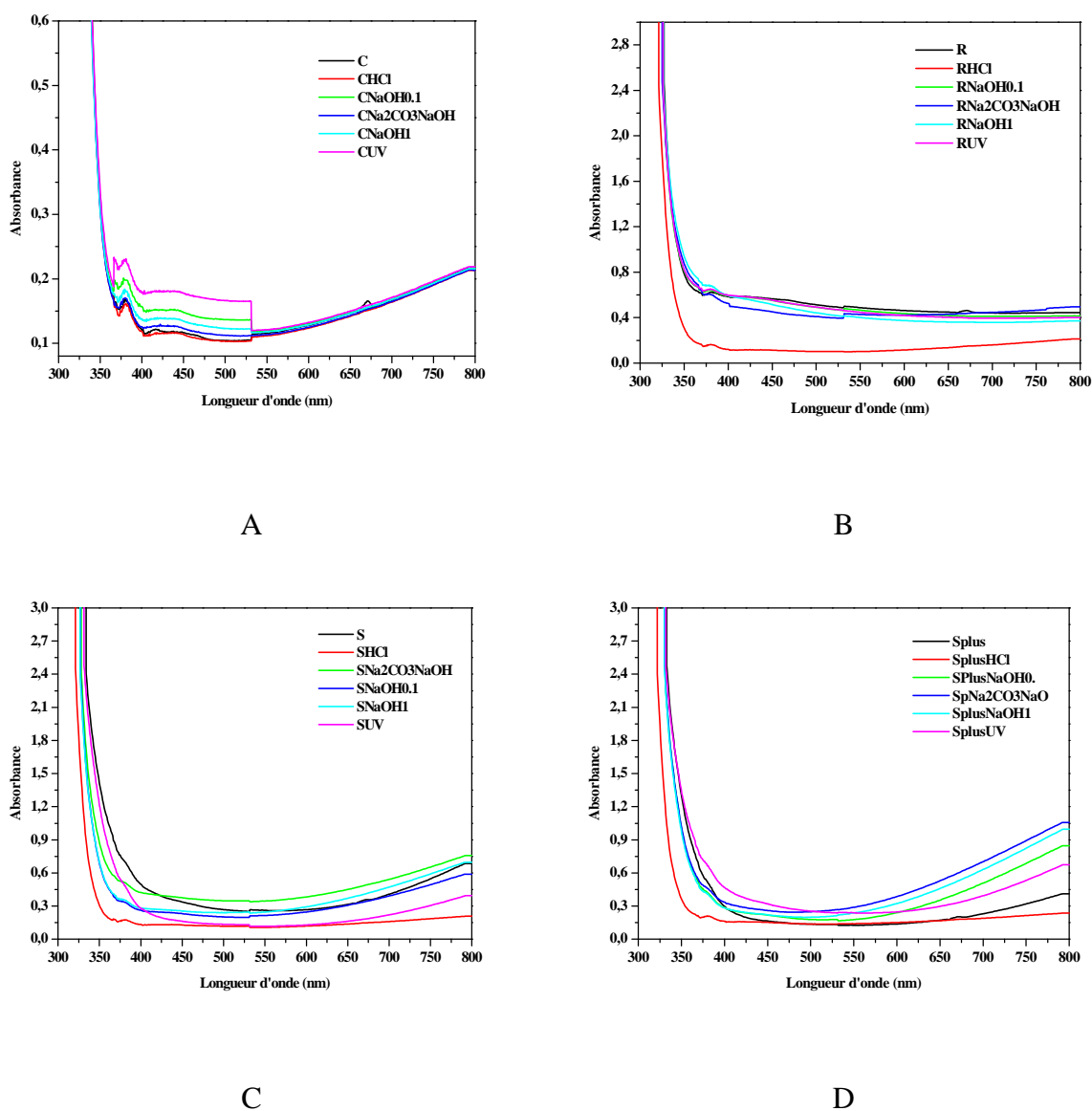


Figure V.13 : Spectres UV des verres avant et après les attaques (a : Verre C, b : Verre S, c : Verre S+ et d : Verre R).

En comparant l'influence des attaques sur les différents verres, on déduit que les verres attaqués par HCl présentent une bonne transmission lumineuse, cela est dû à l'aptitude de l'acide à éliminer les impuretés à la surface du verre tel que les colorants, matière organique, etc...., en revanche les autres attaques ont nettement réduits la transmission de tous les verres, cela est dû à la déformation qui affecte la structure des verres, ou à la dissolution et à la dépolymérisation qui conduit à la formation des ions libres et des oxygènes non pontants qui absorbent les rayonnements lumineux [20].

V.1.2.3 Caractérisation par micro dureté

Les propriétés du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle-même liée aux forces de liaisons chimiques, elles, aussi fortement influencées par la composition chimique.

Le verre est caractérisé par sa grande dureté liée aux fortes liaisons chimiques du réseau tridimensionnelle de la silice.

V.1.2.3.1 Microdureté Vickers Hv et module d'Young

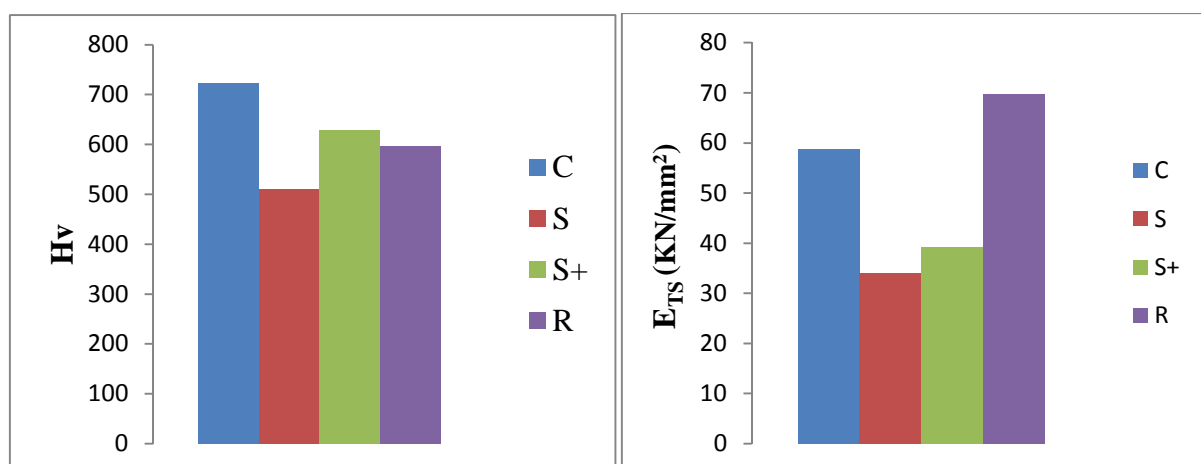
Les mesures de duretés (Indentation Vickers et module d'Young) sont réalisées sur les verres après attaques, les résultats sont portés sur les figures V.14, 15, 16 et 17.

Les figures V.14, 15, 16 et 17 représentent les résultats après attaque par HCl (1M), NaOH (1M), Na₂OH-CO³ (1M) et HF respectivement.

On a noté les résultats d'indentation Vickers (a) et les résultats du module d'Young (b).

a. Attaque HCl (1M)

La figure V. 14 représente les résultats d'indentation Vickers (a) et les résultats du module d'Young (b) après attaque par HCL



a) Indentation Vickers.

b) Module d'Young

Figure V. 14: Résultats des tests mécaniques après attaque HCL.

Nous remarquons que après attaque par HCl, la dureté Vickers du verre C est plus importante suivi de celle de S+, R, S respectivement, du coté du module d'Young, le verre R a enregistré la meilleur valeur , suivi de C, S+, et S respectivement.

b. Attaque NaOH (1M)

La figure V.15 représente les résultats d'indentation Vickers (a) et les résultats du module d'Yong (b) après attaque par NaOH (1M)

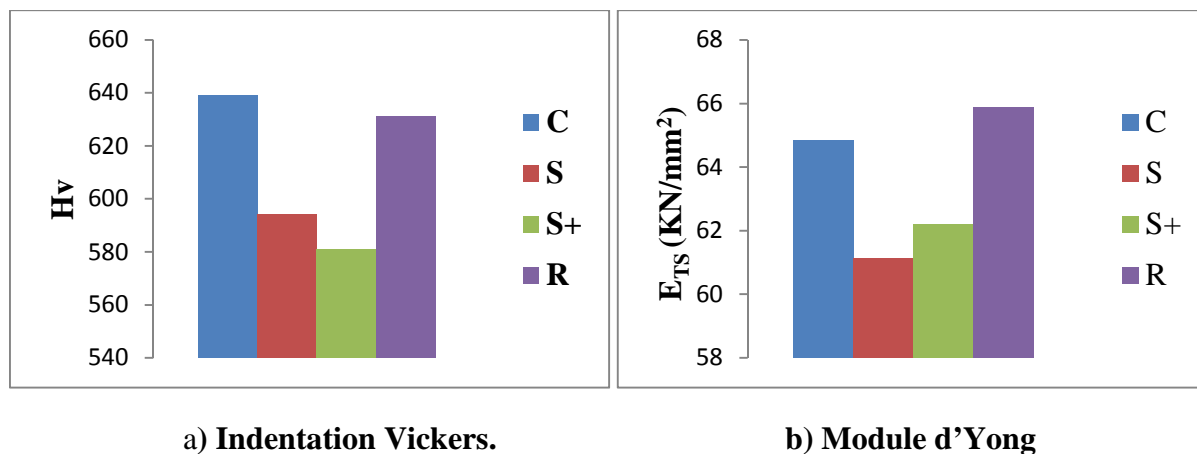


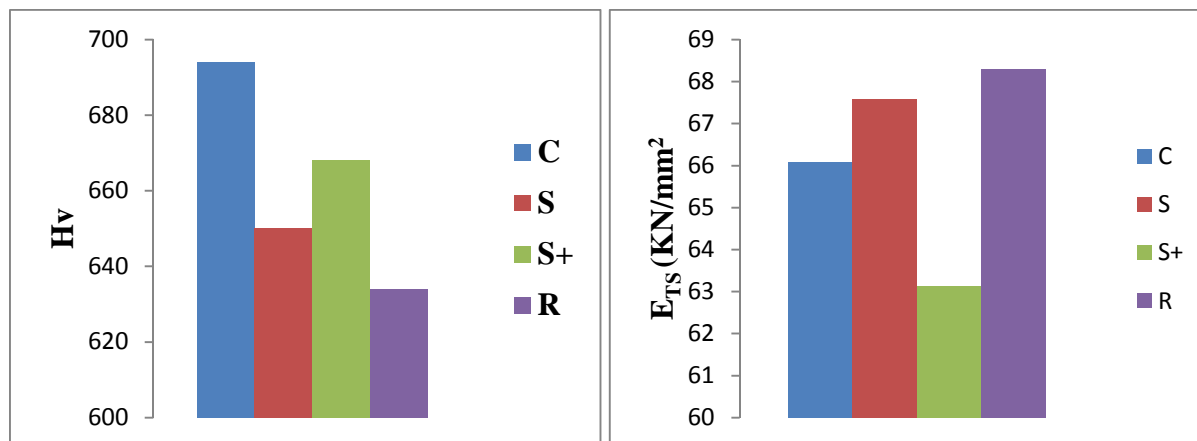
Figure V.15 : Résultats des tests mécaniques après attaque NaOH 1M.

Après attaque NaOH le verre C a enregistré la meilleure valeur de dureté Vickers suivi du verre R avec une légère différence par contre la dureté Vickers des deux verres S, S+ est moins importante. Si on exploite les modules d'Yong de ces verres on trouvera qu'ils présentent le même résonnement que les duretés Vickers, les deux verres R et C quand a eux ils présentent des modules plus importants.

c. Attaque NaOH- Na₂CO₃ (1M)

La figure V.16 représente les résultats d'indentation Vickers (a) et les résultats du module d'Yong (b) après attaque par NaOH -Na₂CO₃.

Après attaque par NaOH Na₂CO₃, le verre C présente la meilleure valeur de microdureté Hv suivi des verres S+et S respectivement, le verre R a enregistré une valeur Hv moins importante comparé aux autres, en revanche celui-ci a présenté un module d'Yong très considérable suivi du verre S avec une valeur proche, les deux autres verres C et S+ ont enregistrés des modules moins importants.

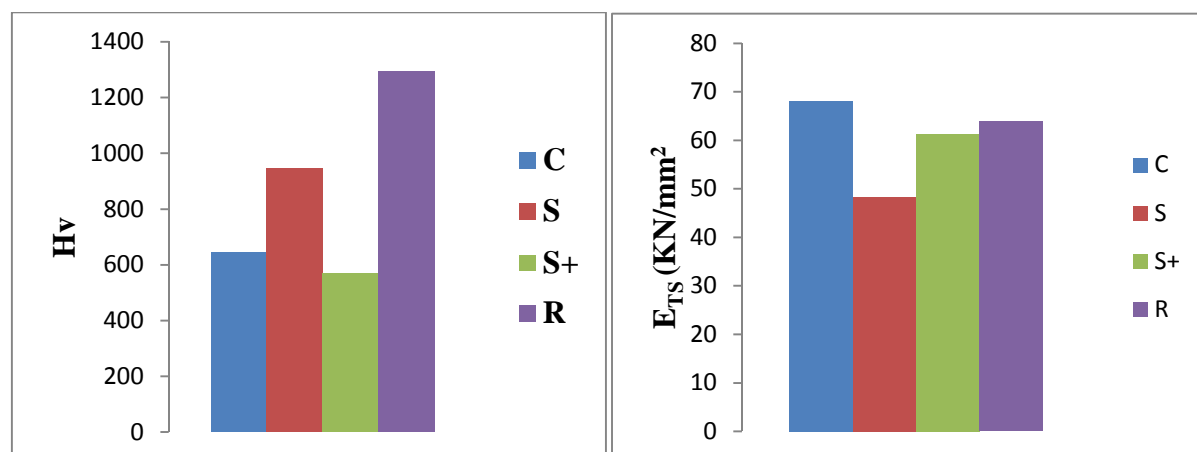


a) Indentation Vickers.

b) Module d'Yong

Figure VI. 16: Résultats des tests mécaniques après attaque NaOH –Na₂CO₃**d. Attaque HF (10N)**

La figure V.17 représente les résultats d'indentation Vickers (a) et les résultats du module d'Yong (b) après attaque par HF



a) Indentation Vickers.

b) Module d'Yong

Figure V. 17 : Résultats des tests mécaniques après attaque HF

Après attaque HF le verre R a enregistré une valeur de microdureté Hv très importante comparé aux autres verres. Il est suivi du verre S, les deux verres C et S+ présentent des duretés Vickers très proches. Quand aux modules de d'Yong, les trois verres C, S+et R présentent des valeurs plus ou moins proches, en revanche le verre S présente un module moins important.

En comparant les microduretés des verres entre elles on remarque que le verre C présente la meilleure dureté Vickers après les attaques sauf après l'attaque HF.

Le verre R présente le meilleur module d'Young après les attaques sauf après l'attaque HF. Après attaque HF, les 3 verres S, S+ et R présentent une amélioration considérable de leur dureté Vickers.

V.1.2.3.2 Empreintes des indentations Vickers après les attaques

Les photos représentés sur les figures V.18, 19, 20, 21 représentent les empreintes des verres après indentation

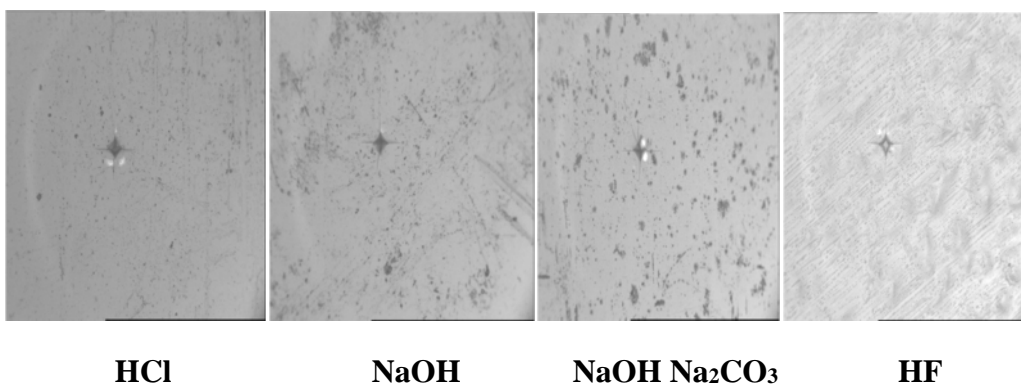


Figure V.18: Empreintes du verre C après toutes les attaques

En ce qui concerne le verre C, on constate que les empreintes de l'indentation Vickers sont très apparentes sur les échantillons attaqués par HCL, NaOH et HF par contre elle est moins claire après l'attaque NaOH Na₂CO₃.

L'état de surface des échantillons attaqués par HCl, NaOH et NaOH Na₂CO₃ présentent des pores plus ou moins denses. L'échantillon attaqué par HF montre aussi la présence des rayures .

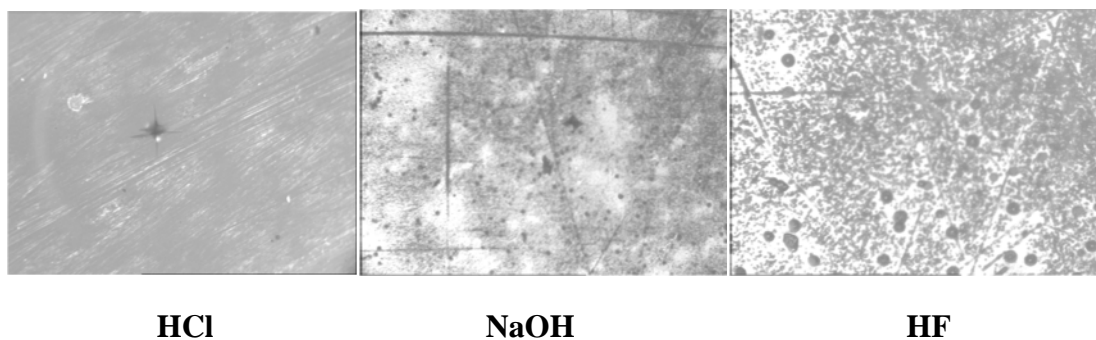


Figure V.19 : Empreintes du verre S après toutes les attaques.

Les empreintes des indentations sur les échantillons du verre S attaqué par NaOH et HF sont complètement masquées par la présence de pores considérables, en revanche l'empreinte de l'échantillon attaqué par HCl est clairement visible avec présence de légères fissurations.

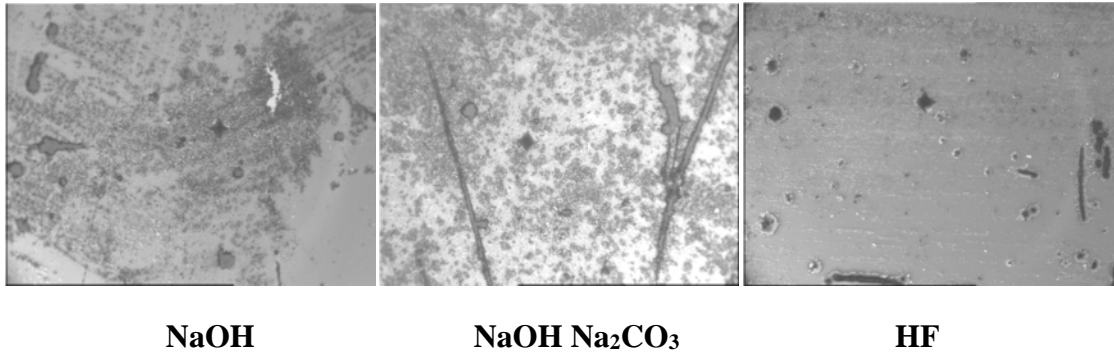


Figure V.20: Empreintes du verre S+ après toutes les attaques

Les échantillons du verre S+ exposés aux attaques acido-basiques présentent une nette dégradation de leurs surfaces avec la présence des pores qui viennent camouflés l'empreinte de l'indentation.

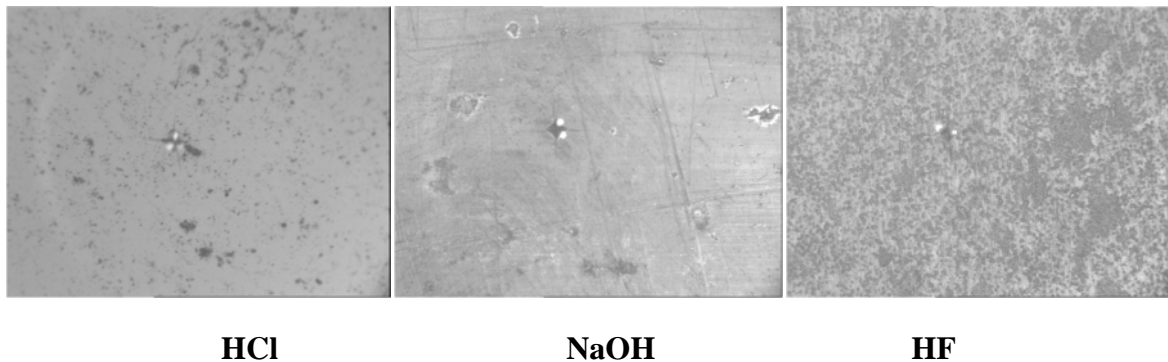


Figure V.21 : Empreinte du verre R après toutes les attaques.

On observe sur la surface des échantillons du verre R attaqué par les solutions acido-basiques, une légère dégradation, les empreintes de l'indentation sont moins apparentes.

V.2 photo dégradation des verres

Cette étude consiste à déterminer l'impacte des rayonnements ultra violet sur les quatre verres élaborés à MFG, pour simuler cette attaque au niveau du laboratoire, on a introduit nos verres dans une chambre étanche a la lumière extérieure et munie d'une lampe

UV pendant 5 jours. Les verres sont alors pesés après 5 jours et leurs aspects physiques sont notés.

V.2.1 Perte en masse

Le tableau V.5 et la figure V.22 illustrent les Perte de masse des 4 échantillons après photo dégradation

Tableau V.5 : Perte de masse après photo dégradation

Verre	C	S	S+	R
Perte de masse %	0,0918	0,008	0,0072	0,0125

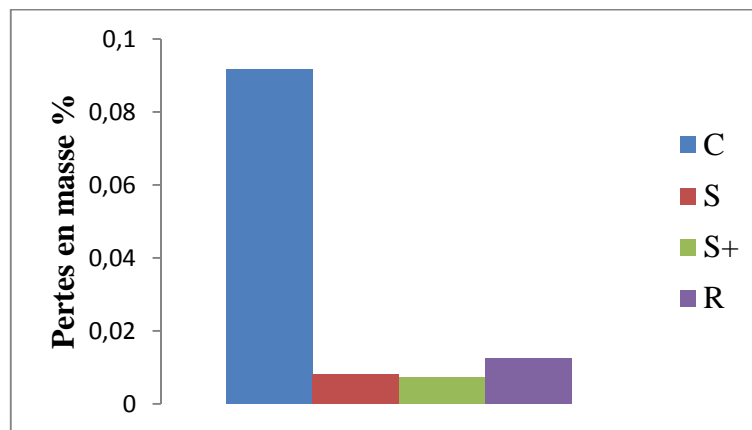


Figure V. 22 : Perte de masse après radiation ultra violet

En exploitant les données du tableau V.5, on constate que le verre C présente une perte considérable comparé aux autres verres, par contre les autres ont enregistré des pertes très proches et moins importantes, cela est du aux dépôts métalliques qui viennent protéger ces derniers des agressions externes.

V.2.2 Caractérisation des verres après radiation ultra violet

Afin de mieux expliqué les causes des pertes en masse des verres précédents après leur exposition a la lumière ultra-violette, on a eu recoure a différentes technique d'analyse telle que la spectrophotométrie infra rouge et la spectroscopie UV-Visible.

V. 2.2.1 Caractérisation par spectrophotométrie infra rouge (IRTF)

La figure V.23 regroupe les spectres IRTF des 4 échantillons après exposition durant 5 jours aux radiations UV.

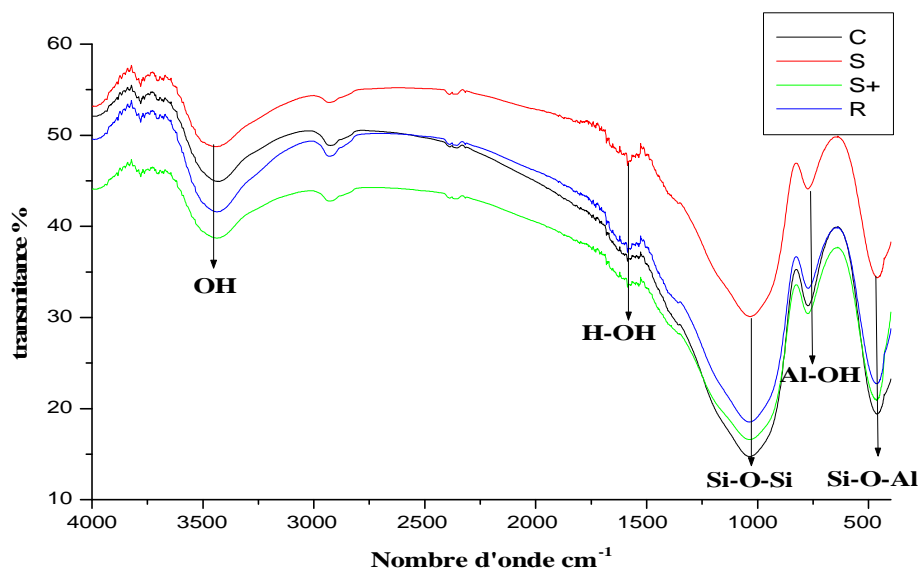


Figure V.23: Evolution des spectres infrarouges des verres après radiation UV.

Les échantillons des verres exposés aux rayonnements UV présentent les mêmes bandes de vibration que les verres non attaqués sauf qu'il y a un changement dans l'intensité des bandes, on peut clairement distinguer l'intensification et l'élargissement des bandes correspondante aux OH vers les 3400 cm^{-1} , des bandes correspondante au liaison Si-O-Si vers 1040 cm^{-1} , ainsi que les bandes correspondante au hydroxydes se situant entre 3500 et 4000 cm^{-1} , comme on remarque l'apparition de nouvelles bande entre 2200 et 3000 qui sont dues aux impuretés organiques présentes dans l'appareil.

V.2.2.2 Caractérisation par spectroscopie UV Visible

La figure V.24 regroupe les spectres d'absorption UV-Visible des 4 échantillons après exposition durant 5 jours aux radiations UV.

D'après les spectres UV représentés sur la figure V.24, on remarque clairement que le verre C présente une bonne transmission de lumière sur l'ensemble des longueurs d'ondes comprises entre [375nm-800nm].

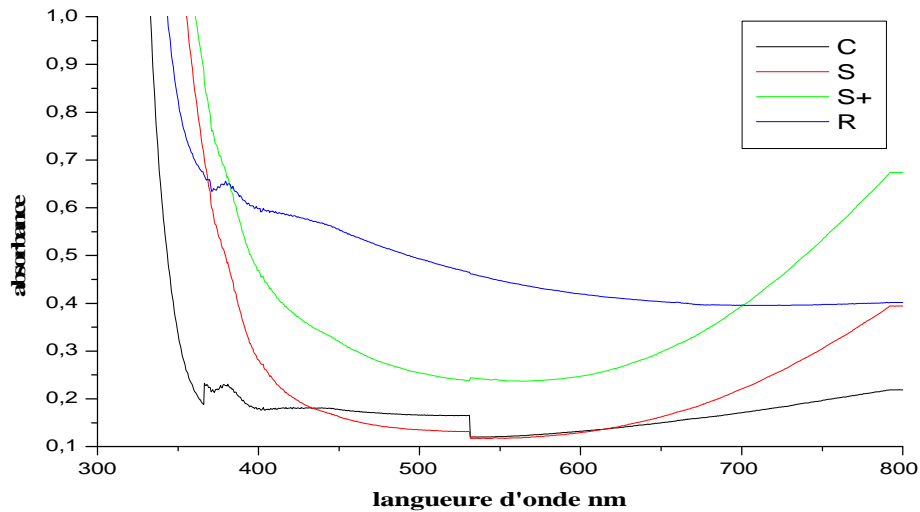
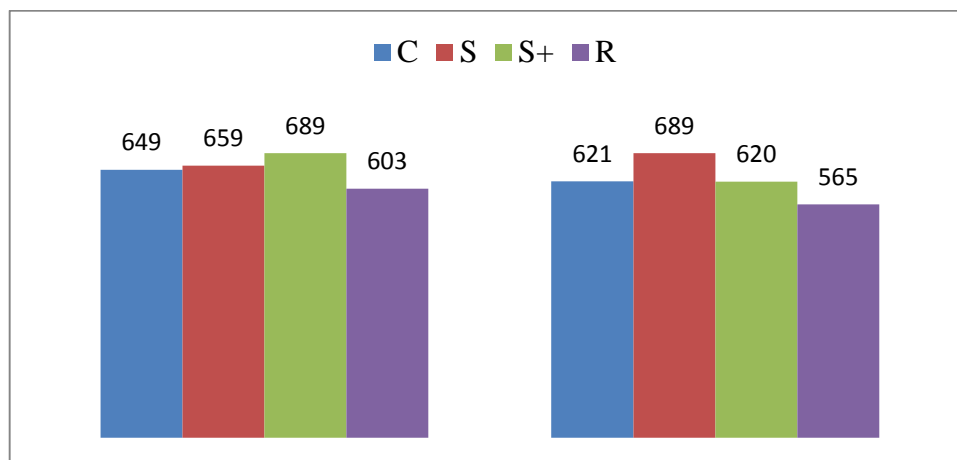


Figure V. 24: Spectres UV après photo dégradation.

Le verre R enregistre une amélioration de transmission lumineuse sur l'ensemble des longueurs d'ondes comprises entre [375nm-800nm] mais avec un taux inférieure aux autres verres, les deux verres S et S+ présentent une nette amélioration de transmission sur toutes les longueurs d'ondes comprises entre [375nm-550nm] puis ils enregistrent une décroissance de transmission entre [550nm – 800nm].

V.2.2.3 Caractérisation mécanique des verres après photo dégradation

La figure VI.25 récapitule les valeurs de microdureté Vickers des verres avant et après photo dégradation



(a) Avant photo dégradation

(b) Après photo dégradation

Figure V. 25 : Indentation Vickers

A partir de la figure V.25 en comparant les verres entre eux on constate que le verre S présent la meilleure dureté Vickers de 689, suivi des deux verres C et S+ avec des valeurs presque identiques, et on enregistre une faible dureté du verre R.

En comparant les duretés avant et après photo dégradation, on constate que celle-ci s'est réduite pour tous les verres sauf pour le verre S qui a enregistré un Hv de 689 avant exposition puis 659 après exposition.

La figure V.26 permet de visualiser l'état de surface ainsi que l'empreinte Vickers sur les quatre verres C, S, S+ et R. Elle illustre la forme en losange de l'empreinte laissée par l'indenteur qui a permis la pénétration.

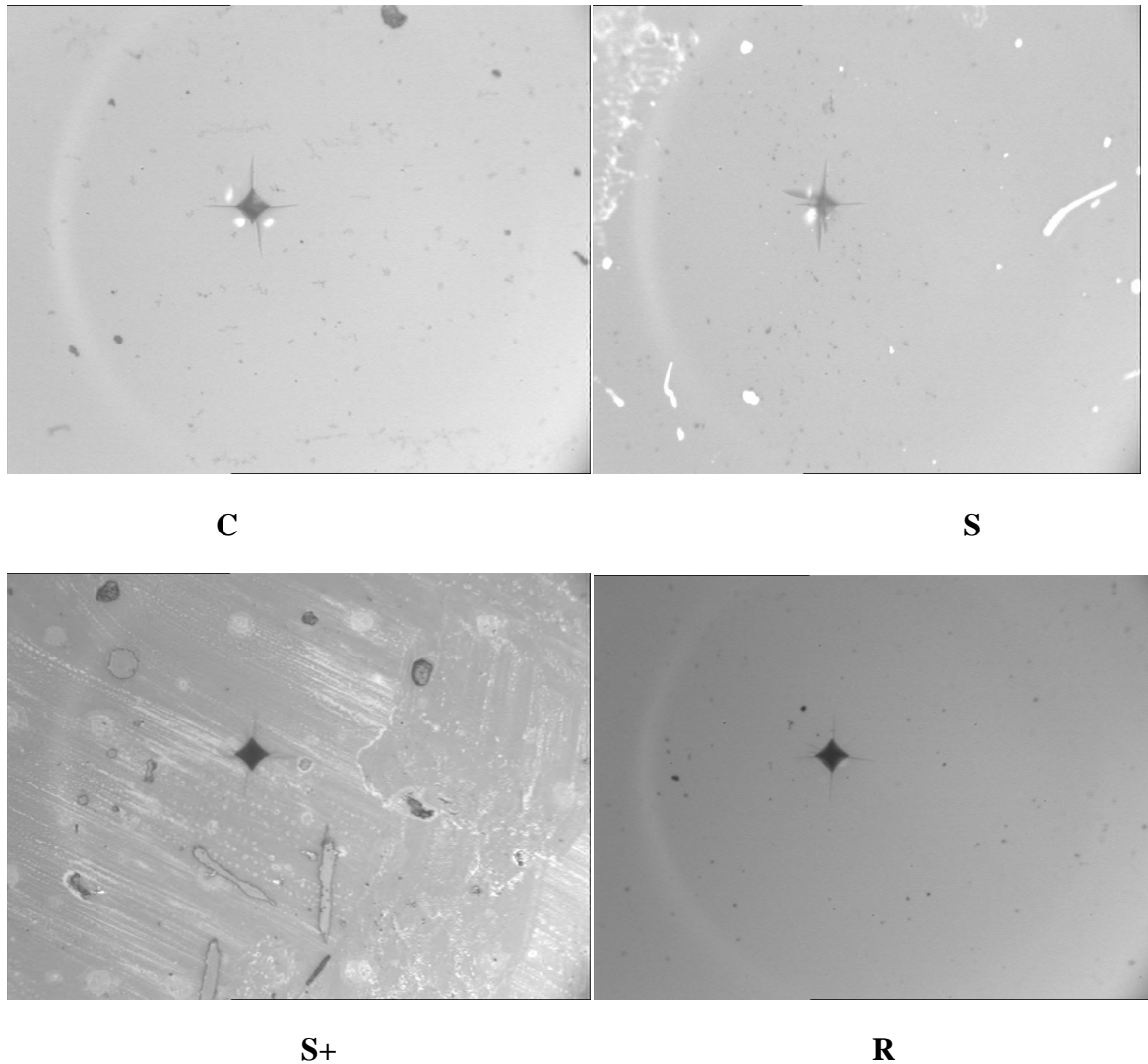


Figure V.26 : Photo d'empreintes de microdureté des quatre verres après photo dégradation.

Les deux verres C et R présentent des surfaces plus ou moins claires contrairement aux deux autres, on observe la présence des pores sur les deux verres S et S+, comme on peut constater la propagation des fissures sur les deux verres C et S.

V.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'appréhender les impacts d'attaques chimiques des quatre types des verres élaborés à MFG par des solutions acido-basiques, ainsi que par leur exposition aux radiations ultra violettes.

Après caractérisation des verres attaqués on a conclu ce qui suit :

- L'altérabilité des verres dépend fortement de leur composition et de la nature de la solution altérante
- Deux mécanismes d'attaque chimique sont à distinguer à savoir :
 - La dissolution des éléments alcalins du verre et la dissolution du réseau de verre. Le premier mécanisme est l'échange d'ions entre la solution et la surface du verre, c'est la désalcanisation de la surface, durant cette étape les cations présents dans le réseau du verre, sont échangés avec les ions provenant de la solution, ces derniers forment des complexes dans le réseau [21].
 - Le deuxième mécanisme, est la dégradation du réseau silicique. Le verre est hydraté puis totalement dissous par rupture des ponts Si – O – Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des pH supérieurs à 10. Dans notre cas il est donc caractéristique de l'attaque du verre par la solution de NaOH. Les ions hydroxyle (OH⁻) contenus dans la solution rompent les liaisons Si – O – Si et forment des liaisons Si-O-Na et Si-OH [21].

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons abordé le thème de la durabilité des verres sodocalciques élaborés par l'unité Méditerranéenne Float Glace (MFG), une filiale de CEVITAL, et évaluer les dommages causés par des solutions acido-basiques ainsi que l'impact des rayonnements UV sur quatre variétés de verre qui sont, le verre clair, les verres à couche STAR S, STAR S PLUS et REFLET. Des séries d'expériences ont été réalisées, afin de comprendre le comportement des verres lorsqu'ils sont en contact avec les solutions acido-basiques. Les verres attaqués sont caractérisés afin d'évaluer les conséquences de l'attaque sur eux.

La caractérisation des matières premières utilisées pour l'élaboration des verres nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le sable traité de AIN OUSSARA répond à l'exigence de MFG en ce qui concerne son taux d'humidité, sa granulométrie et sa composition chimique. L'analyse granulométrique de ce sable traité met aussi en évidence la finesse de celui-ci (95 % du refus se trouve dans la classe granulométrique comprise entre 0.106 et 0.160 mm ;
- La dolomie et les carbonates de sodium et de calcium sont aussi conformes à l'exigence de MFG en ce qui concerne la granulométrie et le taux d'humidité.

La caractérisation des quatre échantillons de verres étudiés (C, S, S⁺, R) avant attaques, par spectrophotométrie infra-rouge, spectroscopie UV-visible et micro-dureté nous a permis de conclure que :

- La caractérisation des verres (C, S, S⁺, R) par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier met en évidence la présence des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons du réseau siliceux, des bandes de vibration relatives à l'eau physisorbé et des carbonates.
- Les résultats de la Spectroscopie UV-Visible des verres ont montré que le verre C présente la meilleure transmission de lumière dans le domaine UV-Visible, en revanche le verre R transmet moins la lumière. La présence des bandes caractéristiques des ions Fe³⁺ est constatée dans les spectres caractéristiques de tous les verres, par contre la présence des bandes caractéristiques des ions Fe²⁺ n'est détectée que dans les spectres des verres S et S⁺.

Les études réalisées sur les 4 types de verres après attaques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les attaques chimiques ont diminué la transmission lumineuse sauf l'attaque par HCl qui a amélioré la transmission ;
- La caractérisation par IFRT a révélé la disparition et l'apparition de nouvelles bandes de vibration des liaisons signe d'un changement structural du réseau vitreux;
- La micro dureté des verres s'est nettement améliorée après les attaques chimiques signe de renforcement du réseau vitreux et de sa compacité ;
- les verres attaqués par HCl présentent une bonne transmission de lumière, cela est dû à l'aptitude de l'acide à éliminer les impuretés à la surface du verre tel que les colorants, les matières organiques ;
- En comparaison avec les autres attaques, les verres attaqués par l'acide HF présentent des dégradations importantes sur leur surface avec la présence de pores et de rayures en particulier le verre C, à cause de sa composition majoritaire en SiO₂ amorphe ;
- Les échantillons des verres exposés à l'attaque HF donnent une bonne dureté Vickers, en revanche leur module d'Young s'est réduit ;
- Le milieu NaOH-Na₂CO₃ est aussi plus sévère car dans ce cas le réseau est attaqué ;
- l'attaque est moins sévère dans le milieu acide HCl ;
- Le test de photo dégradation par les radiations UV met en évidence l'action protectrice des dépôts de couche mince sur la dégradation des verres.

- **Perspectives**

Afin de préserver les verres contre l'effet dévastateur des agressions naturelle, il est intéressant d'élargir cette étude par la recherche d'une solution efficaces pour ce problème de ternissement qui diminué la durée de vie de ce matériau, afin d'enrichie cette étude on propose :

Sachant que le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement amélioré au cours du temps, donc le problème de ternissement peut être résolu en jouant d'abord sur la composition chimique (teneur des formateurs et le modificateur).

Cherche d'autre éléments chimique a part (l'alumine et oxyde de titane) moins chers est efficace pour satisfaire les industries du verre dans le cote économique et dans le coté professionnel et fournir un produire de qualité, avec une grande résistance chimique et mécanique sans affecté les autre propriétés à savoir optique, les viscosités de liquide surfondu lors de la fusion des matières première.

Faire passer ces verres sous des trempes chimique ou thermique qui sont des processus servants à augmenter la résistance chimique et mécanique.

Références bibliographiques

- [1] J. Barton and C. Guillemet, Le Verre science et technologie, 2005.
- [2] N. Bouchra, Influence de la relaxation structurale sur le comportement de verres métalliques massifs, mémoire magister université de Tlemcen.2013.
- [3] H. Mohamed et h. Ahmed, caractérisation d'un verre plat float glass érode par sablage, mémoire master université de Boumerdes, 2017.
- [4] Zarzicki. R. le verre et l'état vitreux édition Masson 1982.
- [5] Shelby, J.E. Introduction to glass science and technology. 1997. Royal society of chemistry, cambridge, uk.
- [6] Scholze, h. (1980). Le verre. Nature, structure et propriétés, institut du verre, paris.
- [7] J.m. haussonne et c. carru.traité des matériaux16. Cramiques et verres. Principes et techniques d'élaboration. Presses polytechniques et universitaires romandes 1998.
- [8] M. Mostefa et g.olivier, physique des matériaux inhomogenes, fascicule ii.usto.1988
- [9] A.dergal, influence de la lumière sur le comportement à l'indentation des verres pour l'infrarouge, mémoire de magister de l'université de Tlemcen. 2010
- [10] Y. kawamura, mano h ,inoue a, synthesis of metallic –glass matrix composite powders by high pressure gas atomization”, scripta materialia ,2000.
- [11] A. Bouaziz, “ étude des propriétés d'un verre sodocalcique érodé avec du sable de Ouargla ” thèse de magister, (2004). P93.
- [12] J. Mencik “strength and fracture of glass and ceramics” glass science and technology, Vol.12 (1992), P. 357
- [13] k. Amina, étude de l'effet de HF sur l'état de surface d'un verre érode par sablage, mémoire de magister université de Ferhat Abbas-Sétif, 2010, p16.
- [14] Serge Etienne, laboratoire des matériaux UMP, CNRS 7756 Nancy, pole verrier/ Cerfav février 2009
- [15] L.GENTAZ. Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine. Thèse doctorat de l'université paris est – Créteil
- [16] KSOURI D corrélation des propriétés rhéologiques des sables quartzeux en vue de leur utilisation dans la fabrication des verres .Mémoire de magister. Université de Bejaia. Novembre 2011.

- [17] CHORFA abdellah. Étude de la fissuration du verre par l'indentation instrumentée. Thèse doctorat. Université de Ferhat Abbas-Sétif. Novembre 2011
- [18] TRAORE Abdoulaye sayon , mise au point de méthodes d'identification et de dosage des médicament antirétroviraux utilises au MALI. Thèse de pharmacie diplôme d'état université de BAMAKO 2005.
- [19] Piganiol.P « Les Industries Verrières » Edition Dunod. Paris (1966), P.276.
- [20] Arezki. Maache. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des trois type de verres (verre photovoltaïque, verre imprime, verre float) et étude du phénomène de corrosion. Mémoire de fin d'étude.de l'université de Bejaia. 2017
- [21] Valia FASCIO étude de la micro structuration du verre par étincelage assisté par attaque chimique et une approche électrochimique. Thèse doctorat. Ecole Centrale de Nantes, France 2002.

CEVITAL premier groupe industriel privé en Algérie son développement en investissant massivement dans des secteurs d'activité à forte croissance il participe ainsi à l'édification d'une nouvelle économie algérienne moderne en faisant face aux enjeux de la mondialisation c'est dans cet esprit que CEVITAL a développé sa filiale vert en lançant en **2007** l'usine de fabrication de verre plat (méditerranéen float glass) MFG spa.



Figure 01 : logo du l'entreprise

Installé dans son complexe industriel de L'ARBAÂ à 30km à est d'Alger sur la rue nationale N°29 à l'arbaâ 09300 wilaya Blida



Figure 02 : localisation de MFG

MFG s'est assurée des sa création, une présence parmi les entreprises mondiales performante dans la production du verre plat choix stratégiques dans le développement de Cevital à

l'international, MFG est d'abord la démonstration de la puissance économique du groupe et de sa solvabilité financière en s'engageant dans cette industrie, MFG permet à l'Algérie jusque présent pays importateurs de verre plat, de devenir exportateur considérant que **30%** de la production qui sortent de l'usine suffit pour couvrir les besoins du marché algérien et **70%** de cette production est destinée à l'exportation, MFG est ainsi le premier producteur de verre plat en Afrique se positionnant au cœur du marché mondial du verre plat il alimente les pays européens et africains ainsi que la chine avec une production répondant aux normes de qualité les plus exigeantes certifiée **ISO 9001 ISO 14001 et QSHAS18001**



Figure 03 : control qualité

l'usine MFG est dotée des installations de production de dernière génération intégrant l'ensemble du processus de fabrication du verre et assurant une totale maîtrise des technologies avancées dans ce domaine. En quelques mois d'activité, MFG s'est imposé au monde du verre plat comme un producteur fiable et performant par la maîtrise de la technologie en matière de fabrication, par l'optimisation des équipements industriels et grâce au savoir-faire de ses techniciens et de ses employés, MFG se distingue sur le marché mondial par une bonne stratégie de développement. Elle consolide ses acquis sur le marché mondial, s'assurant la maîtrise des parts de marché glanées. Durant ses trois premières années d'existence, cette position stable dans le marché du verre est la conséquence d'une réputation forgée par la rigueur, la performance et la qualité. Aujourd'hui, les produits MFG atterrissent dans les maisons, les bureaux et dans des infrastructures diverses qui se construisent en Algérie et partout dans le monde. La demande croissante du verre sur le marché mondial, l'essor des domaines d'utilisation et de consommation non seulement dans les pays développés mais aussi dans les pays émergents sont autant de raisons de considérer MFG comme une entreprise appelée à jouer un rôle majeur dans l'accroissement des exportations de l'Algérie.

MFG fabrique actuellement le verre plat, le verre feuilleté ainsi que le verre à couche en s'appuyant sur **deux lignes** de production l'une actuellement en rénovation d'une capacité de 6000 tonnes par jour et l'autre plus récente assure une production de 8000 tonnes journalière, d'autres lignes sont en réalisation afin d'élargir la gamme des produits et accroître le volume de productivité et la diversification de sa gamme.

Opérant dans le secteur essentiel du verre MFG contribue à l'amélioration de la sécurité et du confort dans les domaines de la construction et du bâtiment en y intégrant les nouvelles données écologiques

Elle est désormais un acteur majeur dans la protection de l'environnement MFG réussit l'intégration de l'ensemble des étapes de fabrication et de commercialisation du verre commençant par la transformation du sable jusqu'au transport et la livraison des différents produits, grâce notamment à une flotte de camion spécialement aménagé pour acheminer la production en toute sécurité en Algérie et à l'étranger ainsi qu'un bateau spécialement aménagé pour le transport de verre qui permet à MFG d'assurer la livraison à ses clients partout dans le monde, le potentiel de développement de cette entreprise augure de grandes perspectives à court moyen et long terme cela ne peut que réjouir les 700 travailleurs de MFG parmi lesquels des employés des lignes de production, des techniciens et chercheurs dans les laboratoires, des cadres financiers et commerciaux et le top management de l'entreprise, et c'est ainsi qu'en 2008 MFG s'est vu décerner le trophée de meilleur exportateur algérien hors hydrocarbures, nul doute que d'autres distinctions suivront MFG est née d'une démarche audacieuse du premier groupe économique privé en Algérie à l'image de groupe Cevital, MFG a pour credo l'opiniâtreté dans l'investissement large dans le travail et la rigueur dans la gestion sur ces trois principes cardinaux, au sein du groupe MFG empreinte résolument la voie vers plus de succès économiques et industrielles, à travers elle c'est l'Algérie qui construit son modèle économique celui de la croissance maîtrisée et du développement durable.

- Date de mise en service
 - Démarrage de la 1^{ère} ligne : 28 mai 2007
 - Ligne verre feuilleté 235t/jour : 2009
 - Ligne verre à couche:2011
 - Démarrage de la 2^{ème} ligne : 14 novembre 2016
 - **Principaux constructeurs :**

- Une société allemande « ZIPPE » pour la composition de matière première
- Une société chinoise pour le four et le bain d'étain
- Une société belge « CNUD EFCO »
- Une société allemande « GRENZEBACH » pour découpe 1^{ère} ligne
- Une société italienne « BOTTERO » pour découpe 2^{ème} ligne



Figure 04: logos des sociétés principales dans la construction.

- **Système de management qualité :**

Pour garantir la performance de sa gestion en matière de Santé, Sécurité, Environnement et Qualité, MFG fait certifier ses activités depuis de nombreuses années par des organismes reconnus internationalement. Ainsi, la production se fait conformément à des standards de production audités régulièrement.

MFG a obtenu pour son complexe industriel une triple certification commune :

- **ISO 9001** pour sa gestion de la qualité
- **ISO 14001** pour sa gestion environnementale
- **OSHAS 18001** pour la santé et la sécurité de ses employés



Figure 03 : control qualité

Au service de la qualité de vie et la satisfaction du client, le laboratoire central de MFG a obtenu une décision favorable d'accréditation au titre d'essais physico-chimiques du verre à l'issue de l'évaluation d'**ALGERAC** (L'organisme Algérien d'Accréditation) selon la norme **ISO / CEI 17025.2005**.

La qualité des produits finis chez MFG est une exigence fondamentale. Ainsi, elle s'inscrit totalement dans le système de normes internationales et c'est ce qui lui a permis d'obtenir les marquages produits suivants :



Figure 05: normes internationales

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une étude de durabilité du verre vis-à-vis les agressions acido-basiques et des rayonnements UV et d'établir les conséquences de ce phénomène sur certaines propriétés.

Pour simuler les agressions naturelles sur les verres, quatre mises en solution ont été développées : l'attaque du verre par une HCl, une solution à base de NaOH, un milieu acide HF et une solution de $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$.

Une cinquième attaque consiste à exposer nos verres à la radiation UV

Avant les attaques nous avons caractérisés ces verres par différentes méthodes (analyse spectrophotométrie infra rouge, spectroscopie, et caractérisation mécanique avec indentation Vickers et module d'Young)

Après attaque nous avons refait les mêmes tests de caractérisation précédents pour en tirer les changements d'états des verres.

En effet la détermination des conséquences de ces attaques sur les verres on montre la présence de perte des masses ainsi que de modification au niveau des réseaux siliceux.

Mots clés : verres –durabilité – IFTR- photo dégradation- propriétés mécaniques

Abstract

This thesis is part of a study of the durability of glass vis-à-vis acid-base aggression and UV radiation and establishes the consequences of this phenomenon on certain properties. To simulate the natural aggression on glasses, four dissolution solutions were developed: the glass attack with HCl, a solution based on NaOH, an HF acid medium and a solution of $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$.

A fifth attack consisting of exposing our lenses to UV radiation. Before the attacks we characterized these glasses by different methods (infrared spectrophotometry analysis, spectroscopy, and mechanical characterization with Vickers indentation and Young module)

After attacking with us again redo the same characterization tests previous to pull the changes of states of the glasses

Indeed the determination of the consequences of these attacks on the glasses one shows the presence of loss of the masses as well as modification at the level of siliceous networks.

Key words: Glasses - Durability - IFTR- Photo degradation- Mechanical properties